

Messung und Modellierung der Sauerstoffaktivität in Schmelzen aus hochlegiertem Stahlguss

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor - Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Michael Eike Vogel

geboren am 21.10.1970 in Wetzlar

Gutachter: Prof. Dr.Dr. D. Janke, Freiberg

Prof. Dr. Tilch, Freiberg

Prof. Dr. Döpp, Clausthal-Zellerfeld

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der Technischen Universität Freiberg durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Dieter Janke für die Förderung und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Den Herren Prof. Dr.-Ing. R. Döpp und Prof. Dr.-Ing. W. Tilch danke ich für Ihr Interesse an der Arbeit und die Übernahme der Gutachten.

Herrn Dr. Willi Merkens von der Ferrotron Technologies GmbH danke für die anregenden Diskussionen sowie die finanzielle Unterstützung durch die Bereitstellung von Sensoren und Einwegsonden.

Außerdem danke ich Herrn Dr. Hans-Peter Heller und Herrn Peter Neuhold für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse, die Gespräche und die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu großem Dank bin ich auch allen Kollegen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der Technischen Universität Freiberg verpflichtet. Ohne Ihre Einsatzbereitschaft und Ihr Entgegenkommen wäre eine Verwirklichung dieser Arbeit nicht denkbar gewesen.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	5
2	Verzeichnis der Abkürzungen.....	7
3	Verzeichnis der Abbildungen	10
4	Verzeichnis der Tabellen	13
5	Einführung	15
6	Grundlagen der Sauerstoffmessung mit EMK-Sonden.....	17
6.1	Einführung.....	17
6.2	Aufbau von Sauerstoffkonzentrationsketten	18
6.3	Eigenschaften und Auswahl der Festelektrolyte	19
6.3.1	Grundlagen.....	19
6.3.2	Gitterstrukturen der Festelektrolyte	23
6.3.3	Auswahl der Zirkonoxidkeramik	24
6.4	Eigenschaften und Auswahl der Referenzmaterialien.....	26
6.5	Sondentypen zur Messung in Stahlschmelzen.....	26
6.5.1	Kurzzeitmessungen.....	30
6.5.2	Langzeitmessungen	34
7	Entwicklung eines Sondenkonzepts für kontinuierliche Sauerstoffmessungen	36
7.1	Sondenkonzept V-1	36
7.2	Sondenkonzept V-2	38
7.3	Sondenkonzept V-3	39
7.4	Sondenkonzept V-4	41
8	Bestimmung der Sauerstoffaktivität	44
8.1	Einführung.....	44
8.2	Teilschritte des Verfahrens.....	45
8.2.1	Erfassung der Messgrößen	45
8.2.2	Erfassung der Thermospannung.....	46
8.2.3	Herleitung der Sauerstoffaktivität	49
8.2.4	Bestimmung des Korrekturfaktors f_O	53
8.2.5	Auswahl der Wirkungsparameter $e_O^{X_i}$	55
9	Rechenmodelle zur Entwicklung des Sauerstoffgehalts aus der Sauerstoffaktivität.....	61
9.1	Übersicht.....	61
9.2	Modell nach C. Wagner.....	64

9.3	Modell nach T. Laag, J. Ohser und D. Janke.....	66
9.4	Epsilon-Formalismus nach Z.T. Ma und D. Janke.....	68
9.5	Bewertung der Rechenmodelle.....	72
10	Bestimmung des Sauerstoffgehalts.....	73
11	Aluminium - Desoxidation von legierten Stahlschmelzen	76
12	EMK - Messungen in Stahlgussschmelzen.....	81
12.1	Versuchsaufbau, Versuchsablauf und Messvorgang.....	81
12.2	Probennahme	84
12.3	Auswahl der Stähle.....	89
12.4	Vergleich von Sauerstoffaktivität und Sauerstoffgehalt.....	91
12.5	Auswertung der Messungen	93
12.6	Überprüfung der Wechselwirkungsparameter und der Modelle	96
12.7	Fehlerbetrachtung	98
13	Zusammenfassung und Ausblick	101
14	Anhang.....	103
	Anhang 1: Datenmaterial für die Berechnung der Sauerstoffaktivität.....	103
	Anhang 2: Zusammenstellung der Wechselwirkungsparameter für den Einfluss von Chrom auf Sauerstoff in Eisenschmelzen	106
	Anhang 3: Berechneter Korrekturfaktor f_0	107
	Anhang 4: Skript	115
15	Literatur	118

2 Verzeichnis der Abkürzungen

a_i	Aktivität des gelösten Elementes i (Raoult'sche Aktivität)	
a_1	Aktivität des Lösungsmittels (Henry'sche Aktivität)	
e'	Überschusselektron	
e_i^i	Wechselwirkungsparameter erster Ordnung des gelösten Stoffes i auf sich selbst, bezogen auf den Massengehalt, %	
e_i^j	Wechselwirkungsparameter erster Ordnung des gelösten Stoffes j auf den gelösten Stoff i, bezogen auf den Massengehalt, %	
E	EMK der elektrochemischen Zelle	[V]
E_{Galv}	Galvanische Spannung	[V]
E_{Th}	Thermospannung	[V]
E_{Zelle}	Zellspannung	[V]
EMK	Elektromotorische Kraft	[V]
EU	Europäische Union	
F	Faraday – Konstante	[96485 J / V · mol]
$f_{[i]}$	Aktivitätskoeffizient des in der Schmelze gelösten Elementes i (für den Standardzustand der 1%igen Lösung, in %)	
FSZ	vollstabilisiertes Zirkoniumoxid	
G_i°	freie Enthalpie des reinen Stoffes i	[J/mol]
h^\bullet	Defektelektron	
h_i	Henry'sche Aktivität des Stoffes i in der verdünnten Lösung, bezogen auf 1%	
i_n	Anzahl der Komponenten in der Schmelze	
k	Boltzmann – Konstante	[8,616 · 10 ⁻⁵ eV]
K	Gleichgewichtskonstante	
K'	Löslichkeitsprodukt	

kfz	kubisch flächenzentriertes Raumgitter	
M_i	Atommasse des chemischen Elementes i	[g/mol]
M_1	Atommasse des Lösungsmittels	[g/mol]
n	Anzahl der Ladungsträger	
p_h^\bullet	Parameter für die Defektelektronenteil leitfähigkeit des Festelektrolyten	[bar]
$p_{e'}$	Parameter für die Überschusselektronenteil leitfähigkeit des Festelektrolyten	[bar]
$p_{O_{2\text{Ref.}}}$	Partialdruck des Referenzmaterials	[bar]
p_{O_2}	Partialdruck des Sauerstoffs	[bar]
PSZ	teilstabilisiertes Zirkoniumoxid	
Pt-Rh	Platin-Rhodium-Thermoelement	
R	Gaskonstante	[8,314 J / (mol · K)]
Ref.	Referenz	
RSH	rost-, säure- und hitzebeständiger Stahl	
St	Stahl	
t_{ion}	Ionenüberführungszahl des Festelektrolyten	
T	Temperatur	[K]
TSL	Vorversuche (T. Schulz und T. Laag)	
V-n	Sondenkonstruktion Nummer n	
x_i	Molenbruch des gelösten Elementes i in der Schmelze	
YDT	vollstabilisiertes Yttriumoxid	
[%i]	Massengehalt des gelösten Elementes i in der Schmelze in %	
‘	Messmedium (Metallschmelze)	
“	Referenzmedium (Vergleichselektrode)	
ΔG°	Änderung der freien Enthalpie für eine chemische Reaktion bezogen auf den Standardzustand	[J/mol]

α	Wechselwirkungsparameter nach Darken	
γ_i	Aktivitätskoeffizient des in der Schmelze gelösten Elementes i (für den Standardzustand reiner Stoff i, bezogen auf den Molenbruch)	
γ_i°	Aktivitätskoeffizient des in der Schmelze gelösten Elementes i in einer unendlich verdünnten Lösung, bezogen auf den Molenbruch	
μ'	chemisches Potential der Halbzelle I	[J/mol]
μ''	chemisches Potential der Halbzelle II	[J/mol]
μ_{O_2}	chemisches Potential des Sauerstoffs	[J/mol]
$\mu_{O_2}^\circ$	chemisches Potential des Sauerstoffs im Standardzustand	[J/mol]
σ	spezifische elektrische Leitfähigkeit	$[Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}]$
σ_{ion}	elektrische Leitfähigkeit der Ionen	$[Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}]$
σ_e	Elektronenteilleitfähigkeit	$[Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}]$
σ_h	Defektelektronenleitfähigkeit	$[Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}]$
Θ	Temperatur	[°C]
ε_i^i	Wechselwirkungsparameter erster Ordnung des gelösten Stoffes i auf den gelösten Stoff i, bezogen auf den Molenbruch	
ε_i^j	Wechselwirkungsparameter erster Ordnung des gelösten Stoffes j auf den gelösten Stoff i, bezogen auf den Molenbruch	
r_i^j	Wechselwirkungsparameter zweiter Ordnung des gelösten Stoffes j auf den gelösten Stoff i, bezogen auf den Massengehalt, %	
ρ_i^j	Wechselwirkungsparameter zweiter Ordnung des gelösten Stoffes j auf den gelösten Stoff i, bezogen auf den Molenbruch	

3 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Sauerstoffmesszelle.....	18
Abbildung 2: Leerstellen im Sauerstoffteilgitter.....	21
Abbildung 3: Gitterstruktur (ZrO_2)	23
Abbildung 4: Phasenumwandlung von Zirkonoxid und MgO dotiertem Zirkonoxid.....	24
Abbildung 5: Dilatometerkurven verschiedener Zellen mit MgO-Dotierung.....	25
Abbildung 6: Typische Ausführungen von Sauerstoffsensoren.....	27
Abbildung 7: Aufbau einer Einwegsonde	30
Abbildung 8: EMK–Messkurvenvergleich zwischen kontinuierlicher und Einweg–Sonde, gemessen im Vakuum-Induktionsofen des Institutes für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg.....	31
Abbildung 9: Einwegsonde (gebraucht).....	32
Abbildung 10: Thermospannung für die Kombination Molybdän – Eisen, aufgenommen im Tammannofen.....	33
Abbildung 11: Messwertschwankungen	35
Abbildung 12: Aufbau eines Sensors sowie der Sondenkonstruktion V1 – entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie in Freiberg.....	36
Abbildung 13: Versuchsdurchführung mit der Sonde V-1 im Vakuum-Induktionsofen des Instituts für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg.....	37
Abbildung 14: Sondenkonstruktion V-2, entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg	38
Abbildung 15: Verlauf einer EMK-Messung mit dem Sondentyp V-2 im Vakuum- Induktionsofen des Instituts für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg bei 1600°C	39
Abbildung 16: Sondentyp V-3, entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg	40
Abbildung 17: Verlauf einer EMK-Messung im offenen Vakuum-Induktionsofen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg mit dem Sondentyp V-3 bei 1600°C.....	40
Abbildung 18: Messung mit dem Sondentyp V-4 im Vakuum-Induktionsofen des Instituts für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg	41
Abbildung 19: Sondentyp V-4, entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg, nach einem Versuch in einer hochlegierten Stahlschmelze.....	42
Abbildung 20: Schnitt durch einen Dauermesstyp V-4, entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie in Freiberg	42
Abbildung 21: Schritte vom EMK-Messwert zum Gehalt an gelöstem Sauerstoff	45

Abbildung 22: Thermospannung für unterschiedliche metallische Ableitungen	47
Abbildung 23: Vergleich zwischen gemessener Thermospannung und berechneter Thermospannung im Vakuum-Induktionsofen des Instituts für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg.....	47
Abbildung 24: Verhalten der Ableitungen im Kontakt mit der Schmelze	48
Abbildung 25: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Thermospannung im Tammannofen.....	48
Abbildung 26: Metallographische Untersuchung der Ableitung.....	49
Abbildung 27: Grundgleichung zur Ermittlung der Sauerstoffaktivität.....	50
Abbildung 28: Formale Beeinflussung der Aktivität durch Legierungsmittelzusätze	55
Abbildung 29: Einfluss des Chroms auf den Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur	57
Abbildung 30: Einfluss des Aluminiums auf die Sauerstoffaktivität in reinen Eisenschmelzen bei 1600°C ⁹	58
Abbildung 31: Einfluss des Titans auf den Sauerstoffgehalt und die Sauerstoffaktivität in reinen Eisenschmelzen ⁸	59
Abbildung 32: Berechnung des Sauerstoffgehalts	73
Abbildung 33: Vorausberechnung der im Versuchsprogramm verwendeten Stähle	74
Abbildung 34: Vorausberechneter Sauerstoffgehalt bei variablen Chromgehalten	75
Abbildung 35: Einbau einer Sonde in den Vakuum-Induktionsofen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg.....	82
Abbildung 36: Vorrichtung für die Handhabung der Einwegtauchsonden im Vakuum- Induktionsofen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg	83
Abbildung 37: Darstellung des Messverlaufs in einer hochlegierten Schmelze	85
Abbildung 38: Vergleich zwischen dem gesamten Aluminium und dem in der Schmelze gelösten Aluminium in hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen	86
Abbildung 39: Oxidische Einschlüsse in einem hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl.....	87
Abbildung 40: Größe und Verteilung der oxidischen Einschlüsse	88
Abbildung 41: Epsilon-Formalismus mit experimentellen Daten (Stahl 2).....	91
Abbildung 42: Epsilon-Formalismus mit experimentellen Daten (Stahl 3).....	92
Abbildung 43: Epsilon-Formalismus mit experimentellen Daten (Stahl 4).....	92
Abbildung 44: Verlauf der EMK und der Temperatur	93
Abbildung 45: Verlauf der Aktivität und der Temperatur.....	94
Abbildung 46: Verlauf des berechneten Sauerstoffgehalts und der Temperatur.....	95
Abbildung 47: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1650°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke	107

Abbildung 48: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1625°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke	107
Abbildung 49: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1600°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke	108
Abbildung 50: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1575°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke	108
Abbildung 51: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1550°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke	109
Abbildung 52: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1525°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke	109
Abbildung 53: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1500°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser, D. Janke	110
Abbildung 54: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1650°C mit Hilfe des Epsilon-Formalismus	110
Abbildung 55: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1600°C mit Hilfe des Epsilon-Formalismus	111
Abbildung 56: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1550°C mit Hilfe des Epsilon-Formalismus	111
Abbildung 57: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1500°C mit Hilfe des Epsilon-Formalismus	112
Abbildung 58: Nach dem Wagner-Formalismus unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung berechneter Korrekturfaktor f_0 bei 1650°C.....	112
Abbildung 59: Nach dem Wagner-Formalismus unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung berechneter Korrekturfaktor f_0 bei 1600°C.....	113
Abbildung 60: Nach dem Wagner-Formalismus unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung berechneter Korrekturfaktor f_0 bei 1550°C.....	113
Abbildung 61: Nach dem Wagner-Formalismus unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung berechneter Korrekturfaktor f_0 bei 1500°C.....	114

4 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Analyse der ausgewählten Zellenmaterialien in %	25
Tabelle 2: Beispiele für Wechselwirkungsparameter erster Ordnung.....	54
Tabelle 3: Datenmaterial	66
Tabelle 4: Gleichgewichtswerte $K_{Al_2O_3}$	78
Tabelle 5: Gleichgewichtswerte K_{SiO_2}	79
Tabelle 6: Gleichgewichtswerte Ti_3O_5	79
Tabelle 7: Gleichgewichtswerte $K_{Y_2O_3}$	79
Tabelle 8: Wechselwirkungsparameter e_i^j für Desoxidationselemente.....	80
Tabelle 9: Anschlusskombination der Versuchsreihen V1-V3 (Polung im Messkreis).....	83
Tabelle 10: Anschlusskombinationen der Versuchsreihe V-4 (Polung im Messkreis)	84
Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung des Qualitätsstahls St.24	89
Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Stahls X3CrNi 13-4 (Stahl 2)	90
Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des RSH-Stahls X8CrNi 18-10 (Stahl 3)	90
Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung des RSH-Stahls X1CrNi 25-21 (Stahl 4)	90
Tabelle 15: Angaben der Solidus- und Liquidustemperaturen für die verwendeten Stähle	90
Tabelle 16: Vergleich zwischen gemessenen und analysierten Werten	96
Tabelle 17: Freie Energien von Referenzmaterialien	103
Tabelle 18: Freie Lösungsenthalpie des Sauerstoffs ΔG_O^0	103
Tabelle 19: Parameter P_e für verschiedene sauerstoffionenleitende Keramiken	103
Tabelle 20: Wechselwirkungsparameter e_O^{Cr} und r_O^{Cr}	106

5 Einführung

Die moderne europäische Eisen- und Stahlindustrie wird sich auf dem Weltmarkt auch weiterhin erfolgreich behaupten können, wenn es ihr gelingt, durch weiter verbesserte Verfahrens- und Automatisierungstechniken die Prozesse der Stahlherstellung genau zu kontrollieren und damit auf Veränderungen schnell Einfluss nehmen zu können.

Während aller Phasen des Stahlherstellungsprozesses spielt der Sauerstoffgehalt in der Schmelze eine besondere Rolle. Daher kommt der Bestimmung des Gehalts an gelöstem Sauerstoff eine große Bedeutung zu. Der im erstarrten Stahl verbliebene Sauerstoff, in gelöster Form und gebunden als oxidischer Einschluss, ist maßgeblich verantwortlich für Werkstofffehler (Lunker, Seigerungen, eingeschlossene Blasen) und somit für die Qualität des Produktes Stahl.

Die unmittelbare, kurzzeitige Messung (bis zu 15 Sekunden) der Aktivität bzw. des in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffs in unlegierten Stählen ist schon seit langem Stand der Technik und wird in den verschiedenen Prozessstufen erfolgreich eingesetzt. Sonden für Langzeitanwendungen und für die Sauerstoffmessung von legierten Stählen hingegen sind heute noch nicht implementiert.

Es muss daher grundsätzlich unterschieden werden zwischen der Sauerstoffmessung in unlegierten Massenhähnen und der Sauerstoffmessung in legierten Stahlschmelzen. In den unlegierten Schmelzen wird die vereinfachende Annahme getroffen, dass die gemessene Sauerstoffaktivität gleich dem Sauerstoffgehalt ist. Daher kann das Messsignal mittels einfacher Umrechnung sofort verwendet werden.

In höherlegierten Stählen ist bisher keine direkte Zuordnung der gemessenen EMK zum wahren Sauerstoffgehalt möglich, da der tatsächliche Sauerstoffgehalt um ein Vielfaches höher ist als die mit der EMK gemessene Sauerstoffaktivität. Die Ursache dafür ist, dass die Desoxidations- und Legierungselemente mit dem Sauerstoff in der Schmelze Wechselwirkungen eingehen und dabei Einfluss auf den in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffgehalt nehmen.

In der betrieblichen Praxis ist es daher immer noch notwendig, zeit- und kostenintensive chemische Analysen durchzuführen, um den Sauerstoffgehalt im legierten Stahl zu erhalten. Die sofortige Kenntnis des Sauerstoffgehalts im Stahl könnte auch zu einem

verbesserten Einsatz von Desoxidationselementen führen, da die Wirkung dieser Elemente unmittelbar nach Zugabe in die Schmelze durch eine Änderung der EMK angezeigt wird.

Die genannten Gründe waren der Ausgangspunkt für die Entwicklung eines Messsystems, das es ermöglicht, über einen langen Zeitraum hin die Sauerstoffaktivität und daraus folgend den gelösten Sauerstoffgehalt in höher bis hochlegierten Stahlschmelzen zu bestimmen.

Daher ergaben sich folgende Aufgabenpakete, die realisiert werden konnten

- Konzeption und Entwicklung einer kompakten Sauerstoffmesseinheit mit den zugehörigen Baugruppen (Festelektrolyt, Ableitungen, Temperaturmessung), die über einen langen Zeitraum die EMK in hochlegierten Stahlschmelzen messen kann. Die entwickelte Sonde zeichnet sich durch einen kostengünstigen Aufbau und eine hohe Zuverlässigkeit aus und kann in allen Bereichen der Stahlherstellung, in denen die Kenntnis über den aktuellen Sauerstoffgehalt von Interesse ist (Sekundärmetallurgie, Tundish, Edeldstahlgießereien), eingesetzt werden.
- Aufbau einer Auswerteeinheit, die eine schnelle Umrechnung des gemessenen EMK-Signals in den korrigierten Sauerstoffgehalt ermöglicht. Besonderes Augenmerk gilt dem Finden der geeigneten Aktivitätskoeffizienten und der mathematischen Modelle für die Umrechnung. Es werden daher im Rahmen dieser Arbeit Modelle vorgestellt, die ihre Gültigkeit für den Bereich der höheren Legierungsmittelgehalte haben. Die Wechselwirkungsparameter werden entweder anhand bekannter thermodynamischer Zusammenhänge den jeweiligen Modellen angepasst oder durch experimentelle Untersuchungen am Vakuum-Induktionsofen des Institutes für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg ermittelt.
- Implementierung der Messeinheit mit dem Auswertemodell für den Betrieb in Stahlwerken und Stahlgießereien durch Untersuchungen im Vakuum-Induktionsofen und in den Induktionsöfen einer Gießerei.

Entsprechend der Zielstellung ist diese Arbeit in drei Abschnitte unterteilt. In den ersten beiden werden Konstruktionen und Berechnungsmodelle ausgehend von den theoretischen Grundlagen entwickelt und im dritten werden diese zusammengeführt.

6 Grundlagen der Sauerstoffmessung mit EMK-Sonden

6.1 Einführung

Der in Metallschmelzen auftretende gelöste und gebundene Sauerstoff ist der die Reaktionen im Stahl bestimmende Faktor. In seiner gelösten Form ist der Sauerstoff ein wesentlicher Faktor für den Ablauf von chemischen Prozessen in der Metallurgie (Desoxidation, Frischen), in seiner gebundenen Form ist er mitverantwortlich für den Verunreinigungsgrad der Schmelze (nichtmetallische oxidische Einschlüsse). Aus diesem Grund ist die Kenntnis des aktuellen Sauerstoffgehalts in jeder Phase der Stahl- und Eisenerzeugung von entscheidender Bedeutung.

In diesem Kapitel werden die Grundlagen vermittelt, die für das Verständnis des Aufbaus von Sonden für die EMK-Messung notwendig sind. Die thermodynamischen Beziehungen für die Berechnung der Sauerstoffaktivität und des Sauerstoffgehalts werden im Kapitel 8 vermittelt.

Da es eine umfassende Basisliteratur zu dieser Thematik gibt, sei im Folgenden auf wichtige Quellen verwiesen

- Das Grundlagenwerk¹ in deutscher Sprache wurde von Janke und Fischer Mitte der 70er Jahre geschrieben. Ausgehend von den Grundlagen der Sauerstoffmessung beschäftigt es sich vor allem mit den Werkstoffen, die für die Messungen verwendet werden können (Festelektrolyte, Referenzmaterialien, Ableitungen) und mit Fehlerquellen, die auftreten können. In gekürzter praxisbezogener Form erschien 1985 das Buch „Sauerstoffmessung in der Metallurgie“, das sich ausführlich mit der praktischen Anwendung der Sauerstoffmessungen in unlegierten Stahlschmelzen beschäftigt². Weitere Grundlagen wurden in einer Reihe von Dissertationen unter der Betreuung von Prof. Janke beschrieben^{3,4,5,6}.
- Die Grundlagen der metallurgischen Thermodynamik bzw. die der Mischphasen werden in deutscher Sprache durch Froberg⁷, in englischer Sprache durch Turkdogan⁸ gut vermittelt.
- In spezialisierter Form bieten der Keramikverband⁹ sowie die Hersteller von Keramiken^{10,11,12,13,14} und Sensoren^{15,16,17} sehr gute Grundlageninformationen

über die Funktionsweisen der Festelektrolyte und der Sauerstoffmessungen mittels EMK-Sonden.

- Ein weiteres Standardwerk ist Ullmanns "Encyclopedia of Industrial Chemistry"¹⁸.

6.2 Aufbau von Sauerstoffkonzentrationsketten

Das Grundprinzip der Sauerstoffmessung mit Festelektrolyten basiert auf Sauerstoffkonzentrationsketten, deren Zellräume ein unterschiedlich hohes Sauerstoffpotential (Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}) aufweisen und die durch einen Festelektrolyt voneinander getrennt sind, wie die **Abbildung 1** zeigt.

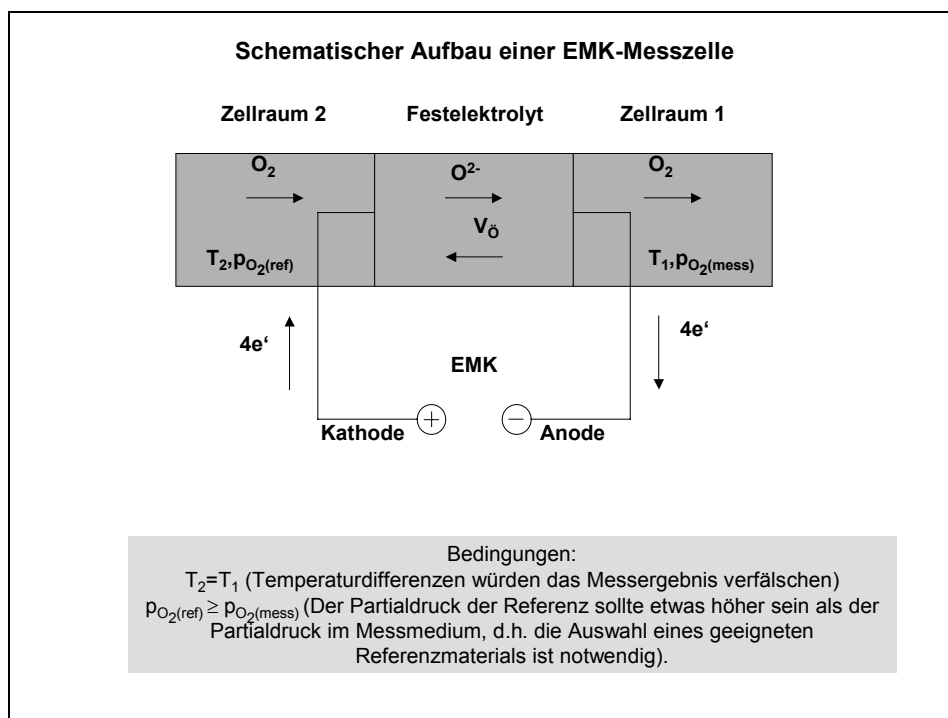


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Sauerstoffmesszelle

Eine EMK - Messzelle besteht aus zwei isothermen Zellräumen I und II, die durch einen oxidischen Festelektrolyten voneinander getrennt sind. In den Zellräumen herrschen unterschiedliche Sauerstoffpotentiale μ''_{O_2} (Zellraum II) und μ'_{O_2} (Zellraum I).

Zwischen den metallischen Ableitelektroden kann im stromlosen Zustand die elektromotorische Kraft der Sauerstoffkonzentrationskette über die Spannung (E) gemessen werden. Der Zellraum I wird durch das aufgeschmolzene Metall gebildet. Der Zellraum II wird durch das so genannte Referenzgemisch (Metall/ Metalloxidgemisch)

mit einem vergleichbaren Sauerstoffpartialdruck wie in der Schmelze gebildet^{1,19}. Bei einer größeren Differenz von $p_{O_{2(2)}}$ und $p_{O_{2(1)}}$ würde es zu einem fortlaufenden Ausbau bzw. Einbau von Sauerstoffionen kommen. Diese Erscheinung wird Polarisation genannt und im Kapitel 6.5.2 behandelt.

Bei einem eingestellten Gleichgewicht an den Phasengrenzen Elektrolyt / Zellenraum / Ableitelektrode kann die EMK nach einer von C. Wagner^{20,21} aufgestellten Gleichung für gemischte Ionen- und Elektronenleiter wie folgt beschrieben werden

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} t_{ion} d\mu_{O_2} = \frac{1}{4F} (\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2}') \quad \text{Gleichung 1}$$

Die 4 ist hier die Anzahl der elektrischen Ladungen, die durch die elektro-chemische Reaktion umgesetzt wird



Für den vereinfachten Fall, dass eine reine Ionenleitung ($t_{ion} = 1$) vorherrscht, kann die Gleichung zur wohlbekannten Nernst'schen Grundgleichung vereinfacht werden

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}''}{p_{O_2}'} \quad \text{Gleichung 3}$$

Die ausführliche Herleitung der oben beschriebenen Grundgleichungen ist der Literatur zu entnehmen¹.

6.3 Eigenschaften und Auswahl der Festelektrolyte

6.3.1. Grundlagen

Ionenleiter, welche eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen, nennt man Festelektrolyt. Die Ionenleitung eines Feststoffes ist proportional zum Diffusionskoeffizienten der Ionen²². Oxidische Festelektrolyte zeichnen sich durch eine ungewöhnlich gute Ionenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen aus.

Nach A.R. West²³ sind „Festelektrolyte Stoffe mit Eigenschaften und Strukturen, die zwischen denen normaler kristalliner Feststoffe mit festen dreidimensionalen Strukturen, unbeweglichen Ionen und Atomen und flüssigen Elektrolyten liegen, die keine feststehende Struktur, sondern bewegliche Ionen aufweisen“.

An den Festelektrolyt werden folgende Anforderungen gestellt²:

„Gegenüber seinen Nachbarphasen muss der Elektrolyt in den beiden Zellräumen eine gute thermodynamische Stabilität aufweisen, d.h. einen hohen Schmelzpunkt und niedrigen Dampfdruck besitzen. Nebenreaktionen an den Phasengrenzen, welche Störspannungen erzeugen, sollten nicht auftreten. Beim Erwärmen der Zellen sollten nur geringe Volumenänderungen stattfinden und im Bereich der späteren Messungen sollten sich stabile Zustände (Phasen) eingestellt haben“.

Der Festelektrolyt muss eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit besitzen. Diese Eigenschaft ist notwendig, da die Sauerstoffmesssonden ohne Vorwärmung innerhalb kurzer Zeit in die Schmelze eingebracht werden²⁴. Die Erwärmung von Raumtemperatur bis auf 1600°C vollzieht sich innerhalb einer Zeitspanne von weniger als 3 Sekunden.

In einer Reihe von Veröffentlichungen sind die mechanischen, thermischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften für alle technisch relevanten Festelektrolyte ausführlich beschrieben worden^{3,25,26,27}.

Festelektrolyte sind gemischte Leiter, deren Gesamtleitfähigkeit sich aus der Teilleitfähigkeit von Ionen sowie Überschuss- oder Defektelektronen zusammensetzt.

$$\sigma_{ges} = \sigma_{ion} + \sigma_{e'} + \sigma_h \quad \text{Gleichung 4}$$

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ges}} = \left[1 + \frac{\sigma_{e'}}{\sigma_{ion}} + \frac{\sigma_h}{\sigma_{ion}} \right]^{-1} \quad \text{Gleichung 5}$$

Die Elektronenteilleitfähigkeit $\sigma_{e'}$ als kennzeichnende Größe für Sauerstoffmessungen bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ist neben der Temperatur und der Zusammensetzung auch vom Verunreinigungsgrad des Festelektrolytmaterials abhängig.

Ein Festelektrolyt zeichnet sich dadurch aus, dass sich eine Strukturkomponente (Kation oder Anion) im Wesentlichen frei im Gitter bewegen kann. Für die beweglichen Ionen müssen ausreichend viele leere Positionen (Gitterlücken) zur Verfügung stehen.

In den technisch relevanten Sauerstoffkonzentrationszellen wird heute als Festelektrolyt fast ausschließlich vollstabilisiertes (FSZ) oder aber teilstabilisiertes Zirkonoxid (PSZ) auf Basis von ZrO_2 (Stabilisatoren CaO , MgO) verwendet. Unter besonderen Bedingungen ist auch der Einsatz von Sensoren mit Stabilisierung durch Y_2O_3 , HfO_2 oder aber Seltene Erden möglich.

Das reine Zirkonoxid wäre für die Sauerstoffmessungen in einem Temperaturbereich von 1600°C nicht zu verwenden, da es eine ungünstige Kristallstruktur (tetragonal) besitzt und aufgrund seines hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht temperaturwechselbeständig ist.

Das Zirkonoxid bildet durch die Zusätze von Oxiden mit geringer Wertigkeit wie CaO oder MgO Mischkristalle vom Fluorittyp (Kfz-Gitter) mit hoher Leerstellenkonzentration im Ionengitter.

Die Größe der ionischen Leerstellen hängt von der Konzentration der Leerstellen ab. Leerstellen entstehen entweder durch Erhitzen, wobei die Anzahl der Leerstellen mit der Temperatur exponentiell zunimmt (intrinsische Leerstellen) oder durch den Einbau von Fremdatomen mit anderer Wertigkeit (extrinsische Leerstellen)²⁵. Mit steigenden Temperaturen tritt allmählich ein Übergang von extrinsischem zu intrinsischem Verhalten auf.

Die **Abbildung 2** bietet eine vereinfachte Erklärung für die hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration am Beispiel des Stabilisators MgO. Beim Einbauen des Stabilisators MgO in das ZrO_2 -Wirtsgitter ersetzt das Mg^{2+} -Kation das vorhandene Zr^{4+} . Das ZrO_2 geht an die Korngrenzen. Im Anionengitter entsteht dabei je Mol des Fremdoxides ein Mol Sauerstoffionenleerstellen.

Die Sauerstoffionen sind hochbeweglich, wogegen die Kationen unbeweglich sind.

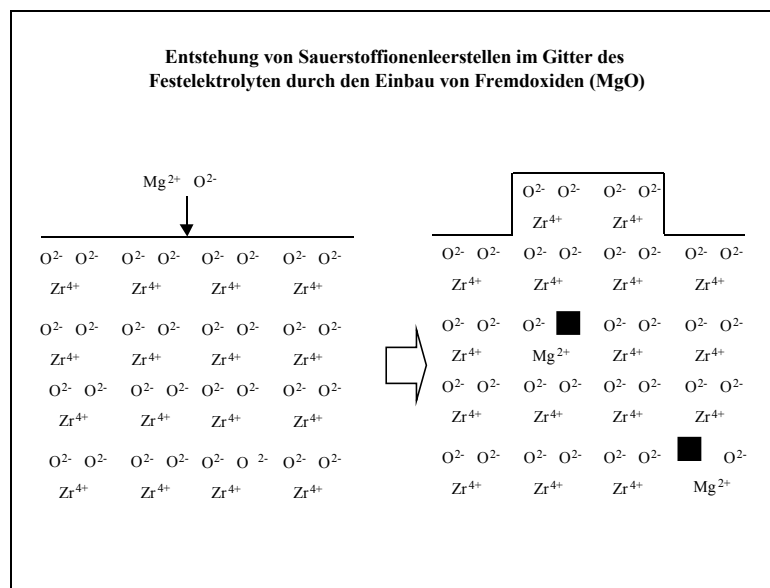


Abbildung 2: Leerstellen im Sauerstoffteilgitter

Ein weiterer Vorteil der Dotierung ist, dass die Zirkonoxidkeramik schon bei sehr geringen Zugaben eine sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit aufweist, da die Phasenumwandlungen unterdrückt werden, wie in der späteren **Abbildung 4** gezeigt wird.

6.3.2 Gitterstrukturen der Festelektrolyte

Bei den von uns betrachteten Keramiken, vor allem dem ZrO_2 , aber auch dem Y_2O_3 , handelt es sich um Kristalle mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur (**Abbildung 3**), welche das höchste Ordnungsgefüge (Symmetrieordnung) nach der Gittertheorie von Bravais darstellen und somit auch über eine hohe Packungsdichte von 74 % verfügen^{25,28,29}.

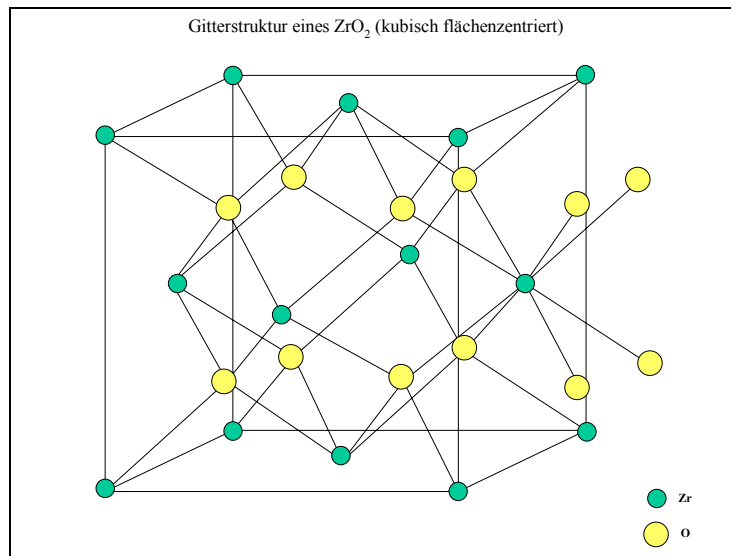


Abbildung 3: Gitterstruktur (ZrO_2)

In einem Spezialfall der kubisch flächenzentrierten Struktur, der kubischen Fluoritstruktur (CaF_2), besetzen die Zr-Ionen die Positionen eines kubisch flächenzentrierten Gitters und die O-Ionen die Mitten der Achtelwürfel. Diese Struktur wird als die kubisch dichteste Kugelpackung beschrieben, in der zusätzlich alle tetraedrischen Lücken besetzt sind. Die Anionen (O-Ionen) haben eine einfache kubische Packung³⁰. Allerdings werden die Positionen nun durch die O-Ionen eingenommen. In der Fluoritstruktur kristallisieren die für uns bedeutsamen Oxide vom Typ MeO_2 (ZrO_2 , HfO_2).

Das Y_2O_3 hat einen der CaF_2 -Struktur ähnlich gestalteten Aufbau; es gehört zum Typ A_2B_3 (Mn_2O_3). Die Struktur ist auch kubisch, aber mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gegensatz zu CaF_2 wird deren Gitterkonstante vervierfacht, wobei die Elementarzelle um das 16-fache vergrößert wird und $\frac{1}{4}$ aller Anionenplätze unbesetzt bleiben.

6.3.3 Auswahl der Zirkonoxidkeramik

Eine wesentliche Aufgabe bestand in der Auswahl geeigneter Zirkonoxidkeramiken, die den hohen Anforderungen der betrieblichen Bedingungen genügen. Aufgrund wirtschaftlicher und umweltrelevanter Aspekte kommen Sensoren mit den Hauptbestandteilen HfO_2 und Y_2O_3 als Festelektrolyt und Y_2O_3 dotierte ZrO_2 -Sensoren nicht in Betracht. Übrig blieben also nur die Dotierungen mit variablen Gehalten an CaO und MgO . Eine Übersicht über die möglichen Kombinationen bietet im Anhang die **Tabelle 19**. Wichtig bei der Auswahl ist, dass die ionenleitende Keramik dem in der Schmelze vorliegenden Sauerstoffpartialdruck angepasst ist, um Fehlmessungen durch Polarisationserscheinungen zu vermeiden.

Bei den Messungen der Sauerstoffaktivität in Stahlwerken werden fast ausschließlich mit MgO stabilisierte ZrO_2 -Keramiken verwendet. Daher werden diese Keramiken sowohl für den Einsatz in Einwegtauchsonden als auch in kontinuierlichen Sonden als Festelektrolytwerkstoff benutzt.

Abbildung 4 zeigt die Phasenumwandlungen, die das Zirkonoxid durchlaufen kann. Ab einem Massengehalt von 5 % MgO ist es vollständig stabilisiert, d.h. es erfährt keine Umwandlungen mehr und ist somit gegen Thermospannungen weitestgehend unanfällig.

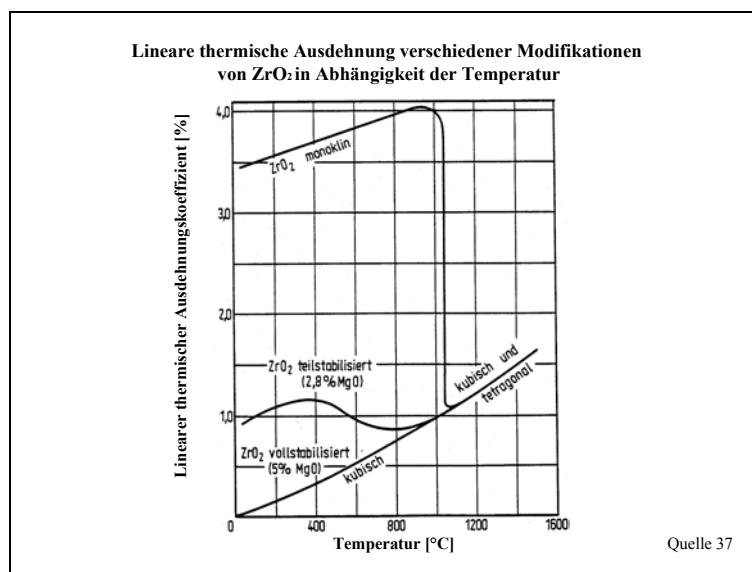


Abbildung 4: Phasenumwandlung von Zirkonoxid und MgO dotiertem Zirkonoxid²

Aber auch schon bei niedrigeren MgO-Gehalten (2,5 %) wird die Umwandlung deutlich unterdrückt, und die Phasenstabilität ist gewährleistet. Diese Festelektrolyte haben immer noch einen hohen Anteil an kubisch flächenzentrierter Phase, sodass auch sie gute Sauerstoffionenleiter darstellen.

Es wurden verschiedene Zellen mit unterschiedlicher Zusammensetzung getestet; davon kamen die in der **Abbildung 5** aufgeführten in die nähere Auswahl. Es wurde der Zellentyp EN ausgewählt. Dieser zeigt einen geringen Grad an Verunreinigungen (**Tabelle 1**), ist gegen thermisch-mechanischen Angriff ausreichend stabil und auf dem Markt gut verfügbar.

Bei den Betrachtungen wurde die Porosität nicht weiter untersucht. Generell verfügen die heutigen Sensoren über eine geringe Porosität. Anzunehmen ist, dass die offene Porosität eines teilstabilisierten Zirkonoxids 0 und die Gesamtporosität < 15 % ist³¹.

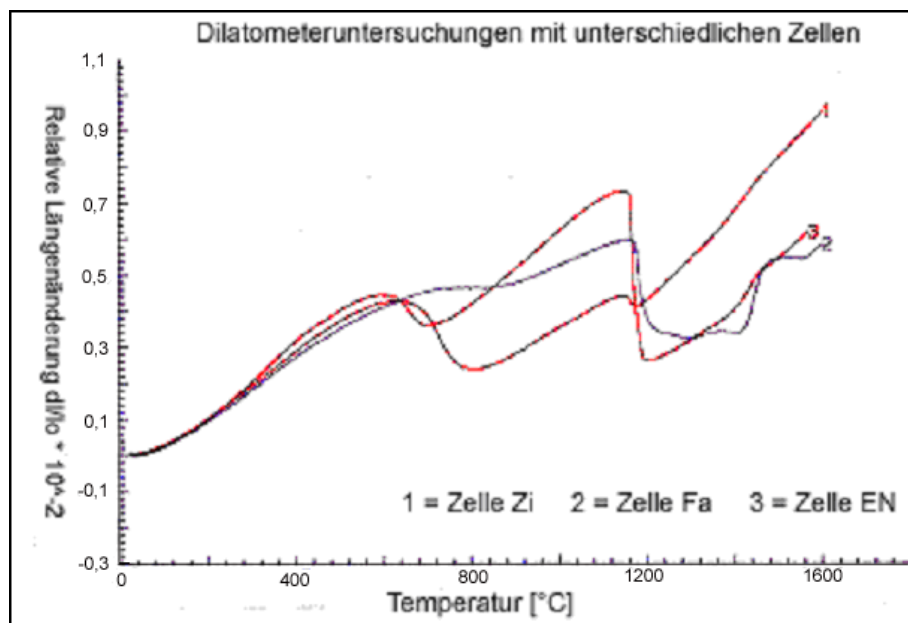


Abbildung 5: Dilatometerkurven verschiedener Zellen mit MgO-Dotierung

Tabelle 1: Analyse der ausgewählten Zellenmaterialien in %

Probe	ZrO ₂	MgO	CaO	Y ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
Zelle EN	95,52	3,15	<0,01	<0,01	1,10	<0,01	0,07	0,16	<0,01
Zelle Zi	94,26	3,31	<0,01	<0,01	1,09	0,82	0,07	0,21	0,24
Zelle Fa	94,10	2,92	<0,01	0,23	1,09	<0,01	0,07	0,13	1,46

Die Dilatometerkurven wurden am Institut für Metallkunde der Technischen Universität Freiberg aufgenommen.

6.4 Eigenschaften und Auswahl der Referenzmaterialien

Die Referenz der Zelle, welche die Aufgabe einer Sauerstoffvergleichselektrode wahrnimmt, ist in den meisten Fällen ein Metall- Metalloxidgemisch mit bekanntem Sauerstoffpartialdruck. Einige Kombinationen sind im Anhang in der **Tabelle 17** zusammengestellt.

Der Sauerstoffpartialdruck der Referenz darf nicht stark von dem der Schmelze abweichen, um mögliche Fehlerquellen und Fehlmessungen auszuschließen, und sollte nach Möglichkeit etwas über dem der Schmelze liegen. Bei einem zu großen Abstand würde es zu einem dauerhaften Aus- oder Einbau von Sauerstoffionen im Gitter kommen. Bei den Messungen kann sich dieses z.B. durch eine ständige Abnahme des EMK-Messsignals auswirken.

Chemische Reaktionen mit dem Draht der Ableitung müssen vermieden werden. Heute werden in den meisten Fällen Referenz-Gemische aus Cr / Cr₂O₃ für den industriellen Messeinsatz verwendet. Diese eignen sich besonders gut für Messungen sowohl in unlegierten Stahlschmelzen als auch in hochlegierten Schmelzen.

6.5 Sondentypen zur Messung in Stahlschmelzen

Für die Sauerstoffmessung sind Messzellen mit verschiedenen Geometrien entwickelt worden ^{32,33,34,35}. Dabei spielen neben den Dotierungen der Festelektrolyte die Dicken der Sensoren die entscheidende Rolle für das Messverhalten. Mittels dieser beiden Größen ist es möglich, den Sensor an die Bedingungen in der Schmelze anzupassen.

Folgende Eigenschaften können durch das Variieren der Dotierung und der Wandstärke beeinflusst werden

- eine kurze Ansprechzeit. Sofort nach dem Eintauchen in die Schmelze muss die Einwegsonde ein stabiles EMK-Messniveau anzeigen. Das kann durch eine besonders geringe Festelektrolytdicke erreicht werden.
- höhere Festelektrolytdicken. Diese sind notwendig, wenn der Sensor über einen langen Zeitraum kontinuierlich messen soll. Das hängt mit dem Einfluss der Sauerstoff-Stromdichte auf das Messverhalten zusammen. Hohe Stromdichten begünstigen Polarisationserscheinungen, die vor allem bei einer längeren

Messdauer auftreten können. Mit Zunahme der Festelektrolytdicke nimmt der Gradient des Sauerstoffpotentials ab.

- eine hohe Genauigkeit und gute Reproduzierbarkeit der Sondenmesswerte⁴.
- thermisch-mechanische Stabilität des Sensors in der Schmelze.

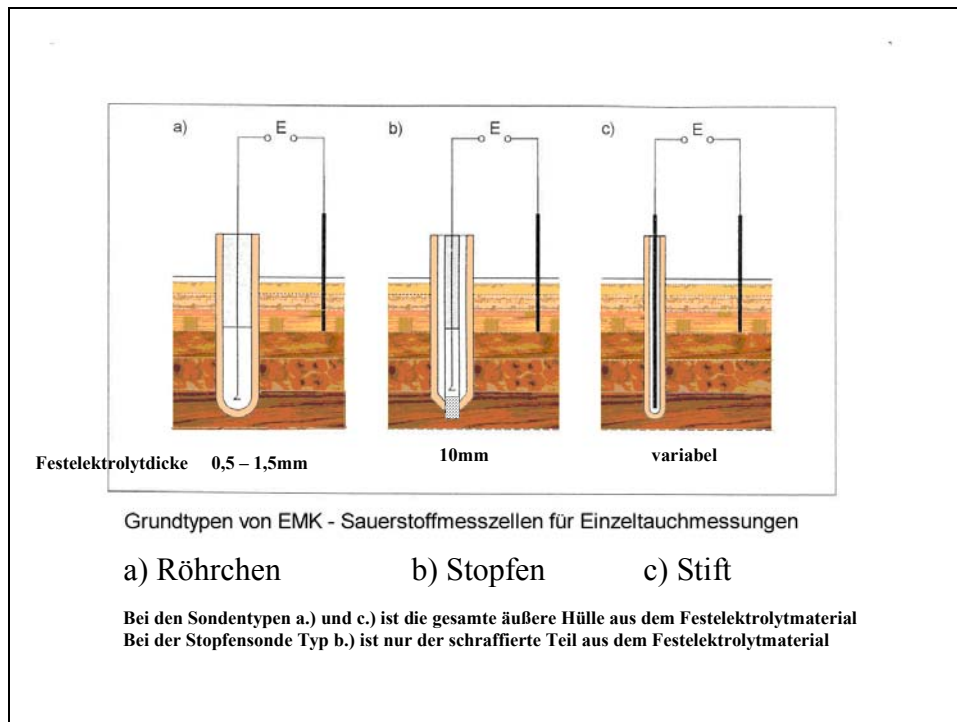


Abbildung 6: Typische Ausführungen von Sauerstoffsensoren

Für die Sauerstoffmessung sind verschiedene Messzellen entwickelt worden. Bei dem Rohrsensor (**Abbildung 6a**) wird ein einseitig geschlossenes Röhrenchen aus PSZ oder FSZ mit einer Wanddicke von 0,5 bis 1,5 mm als Elektrolyt verwendet. Für die Dotierungen der Zirkonoxidkeramik finden am häufigsten CaO , MgO , in Laborversuchen auch Y_2O_3 Verwendung. Als ideal sowohl für die Einwegtauchsonde als auch für die kontinuierlichen Messungen hat sich eine Wandstärke von 1,0 mm herausgestellt. Bei dieser Festelektrolytdicke ist ein sehr gutes Ansprechverhalten des Sensors sowie eine hohe Messgenauigkeit über einen langen Zeitraum gewährleistet⁴.

Der Stopfensensor (**Abbildung 6b**) ist dadurch gekennzeichnet, dass der feste Elektrolyt aus stabilisiertem Zirkonoxid in Form eines zylindrischen Stopfens in das Ende eines isolierenden Halterohres aus Quarzglas oder Korund eingeschweißt wird. Dieser Sensor wurde in früheren Untersuchungen für die Langzeitmessung verwendet, da er aufgrund des dicken Festelektrolyt-Bauteils geeignet ist, die EMK über einen

langen Zeitraum zu messen. Aufgrund der aufwendigen Bauweise und schlecht haltbarer Schweißverbindungen hat sich dieser Sensor aber nicht durchsetzen können.

Bei beiden Sensoren wird in die Zelle ein Kontaktdraht vorzugsweise aus Molybdän eingeführt und ein Pulvergemisch $\text{Cr} / \text{Cr}_2\text{O}_3$ als Sauerstoffreferenz eingefüllt. Das Ganze wird mit Al_2O_3 - Granulat aufgefüllt und mit einem feuerfesten organischen Bindemittel verschlossen.

Die dritte Möglichkeit (**Abbildung 6c**) der Sensoren-Herstellung ist das Schichten. Hier werden dünne Schichten aus einem Metall / Metalloxid - Referenzgemisch und anschließend stabilisiertem Zirkonoxid auf einen metallisch leitenden Draht durch thermisches Spritzen aufgebracht³⁶. Der Vorteil dieser Sensoren ist das hohe Maß an Flexibilität der Geometrie und der Möglichkeit, die unterschiedlichsten Materialkombinationen zu verwenden. Nachteilig wirkt sich aus, dass bisher noch kein Hersteller diese Sensoren in großtechnischem Maßstab herstellt, da diese eine aufwendigere Fertigung erfordern.

Des Weiteren sind Kombinationen aus diesen Sensortypen entwickelt worden, so zum Beispiel der Rohr-Stopfen-Sensor und der Stopfen-Rohr-Sensor⁴. Bei dem Rohr-Stopfen-Sensor wird in das Festelektrolytrohr noch ein Festelektrolytstopfen eingeschweißt. Die Kombinationen wurden für die extreme Langzeitmessung entwickelt, konnten sich aber aufgrund ihrer komplexen Bauweise bisher nicht kommerziell durchsetzen.

Der Sensor vom Typ a entspricht heute dem industriellen Standard und wird am häufigsten aus den Elektrolytmaterialien ZrO_2 (MgO) und ZrO_2 (CaO) hergestellt. Diese sind gut verfügbar und kostengünstig herzustellen. Der Vorteil ist zudem, dass Typ a mit einer Festelektrolytdicke von 1mm sowohl für die Einwegtauchsonden als auch für die kontinuierliche Messung geeignet ist. Das Ansprechverhalten ist ausreichend gut, eine vollständige Erwärmung im Bodenbereich ist nach 4 Sekunden gegeben. In den Versuchsreihen konnten damit Messdauern bis zu 360 Minuten realisiert werden. Das Thermoschockverhalten hat sich auch als sehr gut erwiesen und es konnten sogar Mehrfachmessungen durchgeführt werden.

Kommentar

In diesem Kapitel wurde die Funktionsweise der Sauerstoffmesssonde auf EMK-Basis beschrieben. Eine erste Auswahl bezüglich der zu verwendenden Sondenbauart und deren Bestandteile (Festelektrolyt, Referenz) wurde vorgenommen. Auf die Thematik der Ableitungen wird im Kapitel 8.2.2 ausführlich eingegangen.

Die Ausgangssituation kann daher wie folgt beschrieben werden: Es wird ein Rohrsensor mit MgO-stabilisiertem ZrO_2 , der mit einem Cr / Cr_2O_3 – Referenzmaterial und einer Molybdän-Ableitung gefüllt ist, verwendet. Sollte es damit in der betrieblichen Praxis zu starken Schwankungen der EMK-Messwerte oder einer kontinuierlichen Abnahme des EMK-Wertes kommen, gibt es Möglichkeiten, diese Fehlmessungen über die Geometrie des Festelektrolyten, die Art der Dotierung und die Variation des Referenzgemisches auszugleichen.

6.5.1 Kurzzeitmessungen

Die Einwegsonden werden seit langem industriell für die Kurzzeitmessung von unlegierten Stählen verwendet. Bei den legierten Stählen hat sich die Sauerstoffmessung mit EMK-Sonden dagegen bisher noch nicht durchsetzen können, da geeignete Auswertemodelle für die Messsignale in der betrieblichen Praxis fehlen.

Der Aufbau einer solchen Sonde kann der **Abbildung 7** entnommen werden. Die meisten dieser Sonden bestehen aus einem mit MgO oder CaO dotierten ZrO_2 -Festelektrolyt, einem Thermoelement vom Typ B (Pt-Rh-18) oder Typ S (Pt-Rh-6) und einer Ableitung aus Eisen sowie einem feuerfesten Schlackenabweiser. Dieser soll eine Reaktion mit der Schlacke verhindern. In der Darstellung nicht zu erkennen ist der Schlackenabweiser aus einem dünnen Stahlblech, der über den Sensor und das Quarzglas gestülpt wird, um eine Beschädigung dieser Elemente während des Eintauchens in die Schmelze zu verhindern. Der Schlackenabweiser aus Stahlblech löst sich unmittelbar nach dem Eintauchen in das Stahlbad auf.

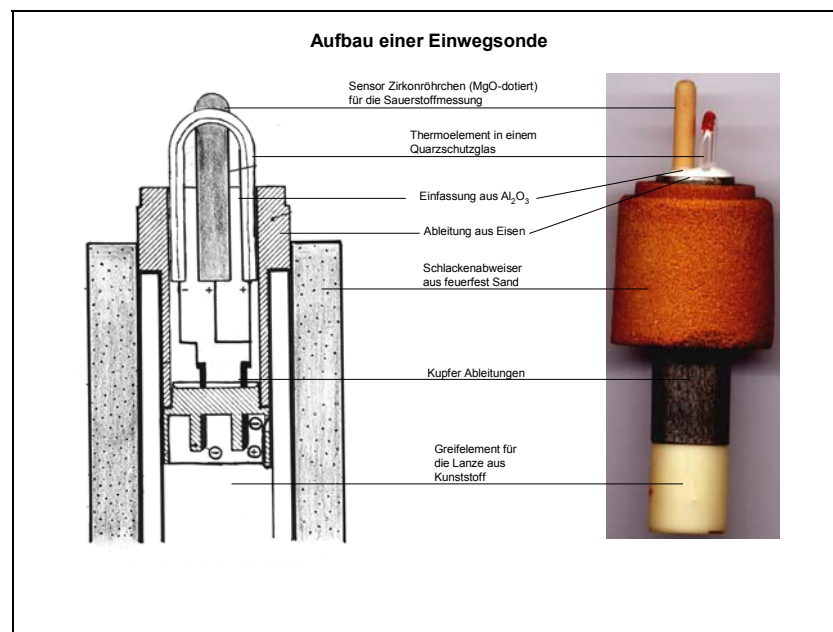


Abbildung 7: Aufbau einer Einwegsonde

Die Einwegsonden wurden freundlicherweise von der Firma Ferrotron Technologies GmbH in Moers zur Verfügung gestellt. Es wurden im Wesentlichen zwei Ziele verfolgt. Zum einen soll gezeigt werden, dass die Sonde geeignet ist, auch in

hochlegierten Schmelzen über einen kurzen Zeitraum die EMK und die Temperatur zuverlässig anzuzeigen. Vor allem aber diene sie als Vergleichsinstrument. Im Gegensatz zur Probenahme und anschließenden Sauerstoffbestimmung können hier Rückschlüsse auf die Funktionsfähigkeit der kontinuierlichen Sonden gezogen werden. Im Vakuum-Induktionsofen wurden die Sonden über eine Schleuse in die Schmelze gebracht. Das Messergebnis konnte dann mittels der Software Lap-View ausgewertet werden.

In der **Abbildung 8** ist ein typisches Messergebnis einer Einwegsonde dem Messergebnis einer kontinuierlichen Sonde gegenübergestellt. Die Temperatur wurde mit dieser Sonde gemessen. Einwegsonde und kontinuierliche Sonde befanden sich während der Messungen auf gleicher Höhe (2,5 cm in der Schmelze), um Messergebnisverfälschungen durch unterschiedliche Temperaturen ausschließen zu können.

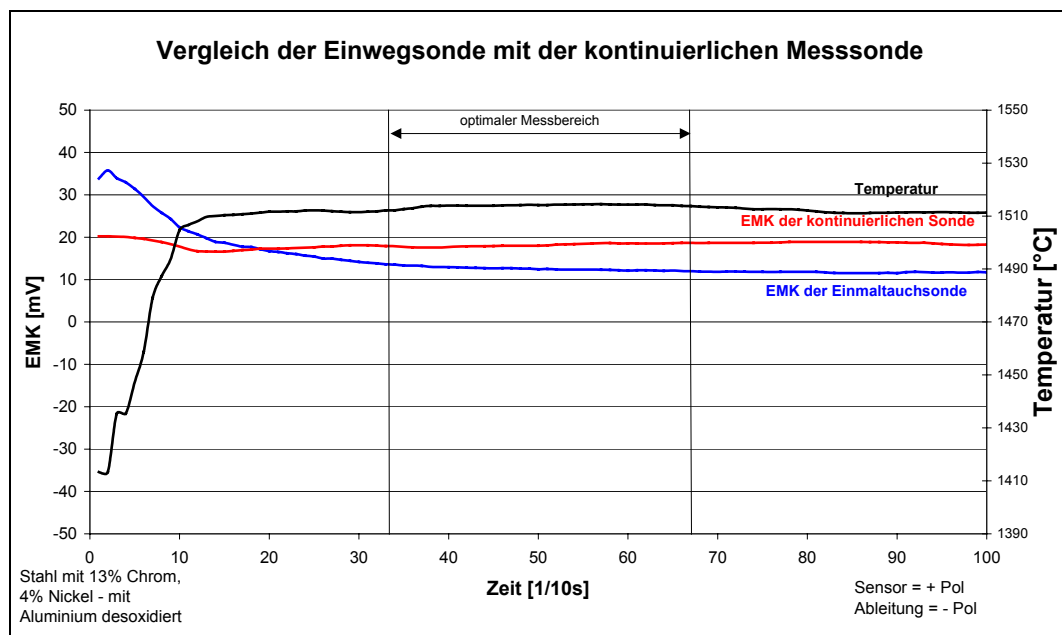


Abbildung 8: EMK-Messkurvenvergleich zwischen kontinuierlicher und Einweg-Sonde, gemessen im Vakuum-Induktionsofen des Institutes für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg

Die Abweichung zwischen den beiden Messungen betrug ungefähr 5 mV. Diese entspricht einer Differenz in der berechneten Aktivität von 0,000056 und kann somit als vernachlässigbar gering angenommen werden. In 85 % der Messungen zeigten die Einwegsonden gute Übereinstimmung mit den kontinuierlichen Sonden, in einigen Fällen kam es zu heftigen Reaktionen mit feuchtem Feuerfestmaterial. Die Einwegsonde beginnt nach etwa 12 Sekunden stark schwankende Ergebnisse zu liefern, was mit der Zerstörung der Konstruktion zusammenhängt. Ob

Polarisationserscheinungen in Kraft treten, kann hier nicht gesagt werden. Bei den Langzeitversuchen wurde dieses Verhalten nicht bzw. nur bei sehr hoch legierten Stählen in geringem Umfang beobachtet.

Die Einwegtauchsonde ist für eine Messdauer bis zu 15 Sekunden geeignet. Das Eintauchen in die Schmelze dauert 2 bis 3 Sekunden. Nach 3,3 Sekunden beginnt der optimale Messbereich, da sich die Sonde dann auf Messtemperatur befindet. Die eigentliche Messdauer beträgt 3 bis 7 Sekunden²⁷.

In der **Abbildung 9** ist eine gebrauchte Sonde nach 15 Sekunden in einem X5CrNi13-4-Stahl zu erkennen. Die Abbildung verdeutlicht gut, warum es bei dieser Art der Konstruktion nicht möglich ist, länger in der Schmelze zu messen. Zum einen hielt das Quarzröhrchen des Thermoelementes nicht über längere Zeit der Badbewegung des Vakuum-Induktionsofens stand. Zum anderen wird für den Sockel Kunststoff verwendet, der sich bei 150°C zersetzt. Als weiterer Aspekt ist noch die Ableitung aus Eisen zu nennen, die bei einer längeren Eintauchzeit schmilzt.

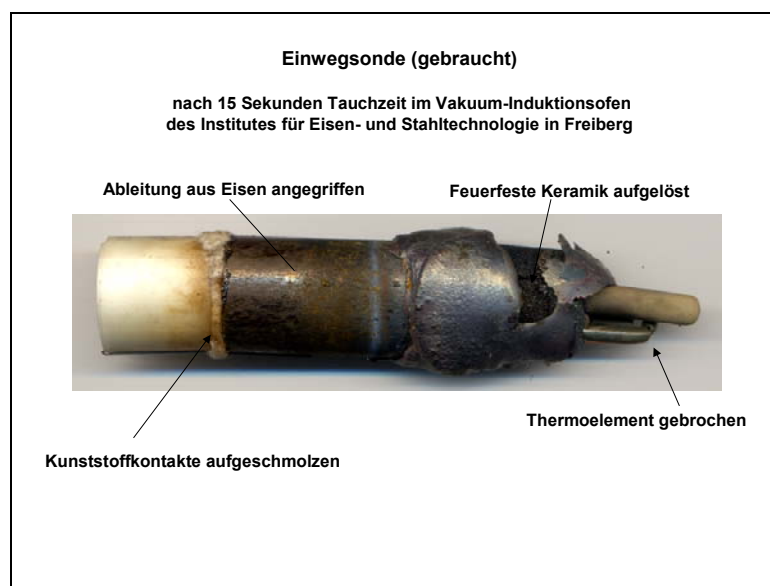


Abbildung 9: Einwegsonde (gebraucht)

Für die Auswertung des Messsignals gelten die Berechnungsgrundlagen, die im Kapitel 8 ausführlich beschrieben werden. Das Messergebnis in mV wird in die Sauerstoffaktivität umgerechnet und anschließend unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsparameter weiter in den gelösten Sauerstoffgehalt der Schmelze transformiert.

Bei den Messschritten der Einwegtauchsonde muss die Thermospannung berücksichtigt werden, die aus der Kombination von Eisenableitung und Molybdändraht

der Sauerstoffmesssonde resultiert. **Gleichung 6** und **Abbildung 10** verdeutlichen, dass es nicht ausreichend ist, mit einem pauschalen Wert von 25 mV, wie es zum Teil in der Industrie erfolgt, zu arbeiten.

$$T_s = \frac{1530,23}{T} - 1,94 - 0,0075 \cdot T + 3,33 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,06 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \quad \text{Gleichung 6}$$

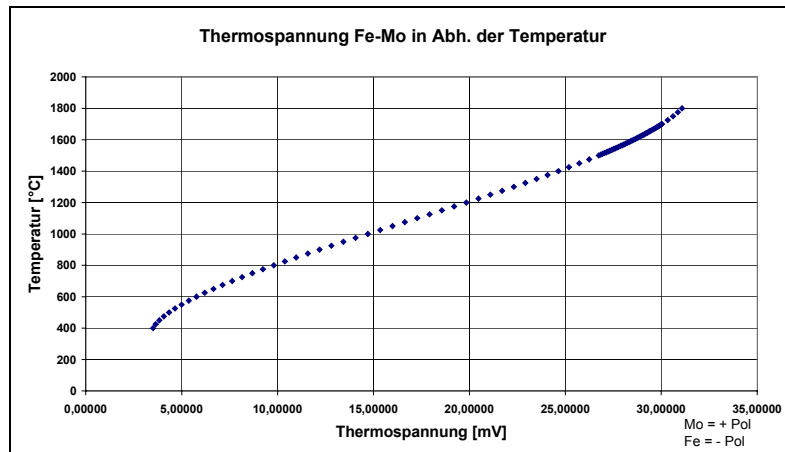


Abbildung 10: Thermospannung für die Kombination Molybdän – Eisen, aufgenommen im Tammannofen

Kommentar zu den Messungen mit Einwegtauchsonden

Die für die Vergleichsmessungen verwendeten Einwegtauchsonden mit einem Thermoelement vom Typ B oder Typ S zeigen sehr gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen der kontinuierlichen EMK-Messung. Daher kann dieser Sondentyp unter Berücksichtigung der Thermospannung und eines geeigneten Modells für den Korrekturfaktor f_0 auch für die Messung der EMK und daraus folgend der Sauerstoffaktivität in legierten Stählen verwendet werden.

Um diesen Sondentyp auch für eine längere Messdauer in der Sekundärmetallurgie zur Registrierung des Desoxidationsverlaufs verwenden zu können, müssen einige konstruktive Veränderungen durchgeführt werden.

- Verwendung eines Quarzröhrchens (Schutzrohr für das Thermoelement) mit erhöhter Haltbarkeit gegen mechanischen Angriff
- Einsatz von alternativen Werkstoffen als feuerfeste Keramiken auf der Basis von Tonerde

- Ableitung aus einem Werkstoff mit einer erhöhten Temperaturwechselbeständigkeit
- eine bessere Isolierung der Vergleichsstelle, um deren Erwärmung zu verhindern

Umgekehrt könnte eine Reduzierung der Wandstärke des Festelektrolyten das Ansprechverhalten der Einwegsonden verkürzen.

6.5.2 Langzeitmessungen

An die Sensoren für eine kontinuierliche EMK-Messung von mehreren Stunden werden höhere Anforderungen im Hinblick auf die Haltbarkeit gestellt. Vor allem über das Auftreten von Polarisationserscheinungen wird in der Literatur häufiger berichtet⁴. Die schon vorher beschriebenen Zirkonoxid-Keramiken mit einer niedrigen Dotierung durch MgO und einer Festelektrolytdicke von 1 mm sind aber geeignet, unverfälschte Messergebnisse über einen langen Zeitraum zu gewährleisten (**Abbildung 11**). Zwar treten bei den Messungen noch leichte Schwankungen auf, diese können aber auch durch geringfügige Veränderungen des Sauerstoffpotentials in der Schmelze entstehen.

Folgende Anforderungen werden an die Sonden für kontinuierliche Messungen gestellt

- thermische und mechanische Stabilität auch bei starken Badbewegungen über einen langen Zeitraum
- Verwendung von feuerfesten Bauteilen, die in der Schmelze keine Auflösungserscheinungen zeigen
- Aufbau einer Vergleichsstelle, die sich nicht erwärmen darf
- Einsatz von Sensoren, die gute reproduzierbare Resultate liefern

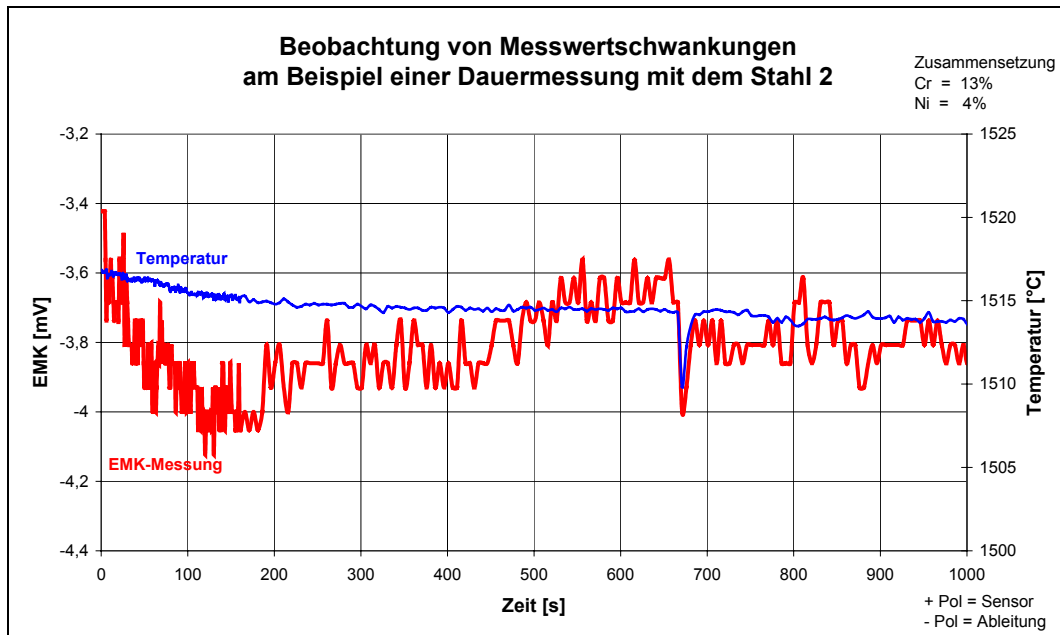


Abbildung 11: Messwertschwankungen

Die Langzeitsonden sollten von ihrer Haltbarkeit her so ausgelegt sein, dass Messungen ganzer Sequenzen beim Stranggießen bzw. während der Sekundärmetallurgie durchgeführt werden können.

Im nachfolgenden Kapitel wird über die Entwicklung von Konzepten zur kontinuierlichen Sauerstoffmessung berichtet.

7 Entwicklung eines Sondenkonzepts für kontinuierliche Sauerstoffmessungen

7.1 Sondenkonzept V-1

Zwar wird die Einwegtauchsonde schon seit langem für die Stahlherstellung verwendet. Der Einsatz von Dauermesssonden ist jedoch bisher auf Laborversuche begrenzt geblieben. Die Messungen ganzer Sequenzen von Stahl im Strangguss oder aber die kontinuierliche Überwachung von Stahlherstellungsprozessen während der sekundärmetallurgischen Behandlung wären ein neues wichtiges Anwendungsgebiet der Sonden auf dem Weg zum ultrareinen Stahl.

Die Entwicklung des endgültigen Dauersondensystems wurde in vier Schritten vollzogen und soll hier näher beschrieben werden. Die zuvor behandelten Grundlagen (Festelektrolyt, Ableitung und Sondentyp) dienen als Basis für die hier beschriebenen Dauermesssonden.

Die Sondenkonstruktion V-1 bildete die Ausgangsbasis für diese Arbeit. Wie die **Abbildung 12** verdeutlicht, wurde der Sensor in eine Tonerdekeramik eingebettet. Die Sonde zeichnet sich durch einen konstruktiv einfachen Aufbau und hohe Flexibilität der Messmöglichkeit von oben oder von unten durch den Tiegelboden aus. Die Ableitung und die Temperaturmessung befindet sich getrennt von der Sonde.

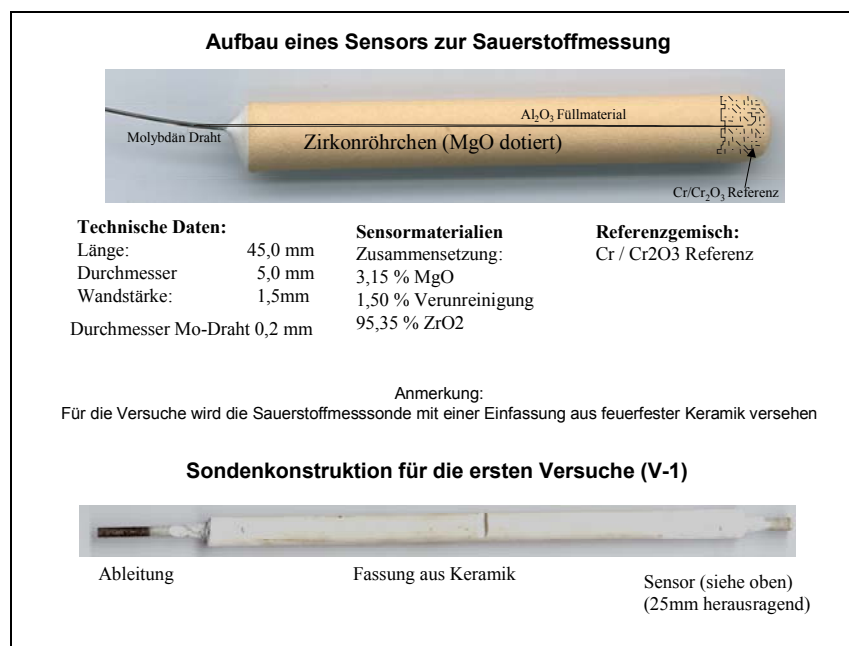


Abbildung 12: Aufbau eines Sensors sowie der Sondenkonstruktion V1 – entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie in Freiberg

Die Sonde des Typs V-1 wurde über einen langen Zeitraum im Tammannofen getestet. Die Konstruktion funktionierte problemlos, wie auch zahlreiche Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Sauerstoffmessungen beweisen^{5,6,37}.

Anders sind die Erfahrungen im Vakuum-Induktionsofen. Während der ersten Versuchsserie erwies sich dieser Typ als sehr störanfällig und nur bedingt langzeitstabil. Der Verlauf einer typischen Messung mit der Sondenkonstruktion V-1 in einem unlegierten Stahl St24 kann der **Abbildung 13** entnommen werden.

Es wurden zwar mit dieser Konstruktion mehrere Vorversuche in legierten Schmelzen unter Zugabe verschiedener Desoxidationsmittel durchgeführt.

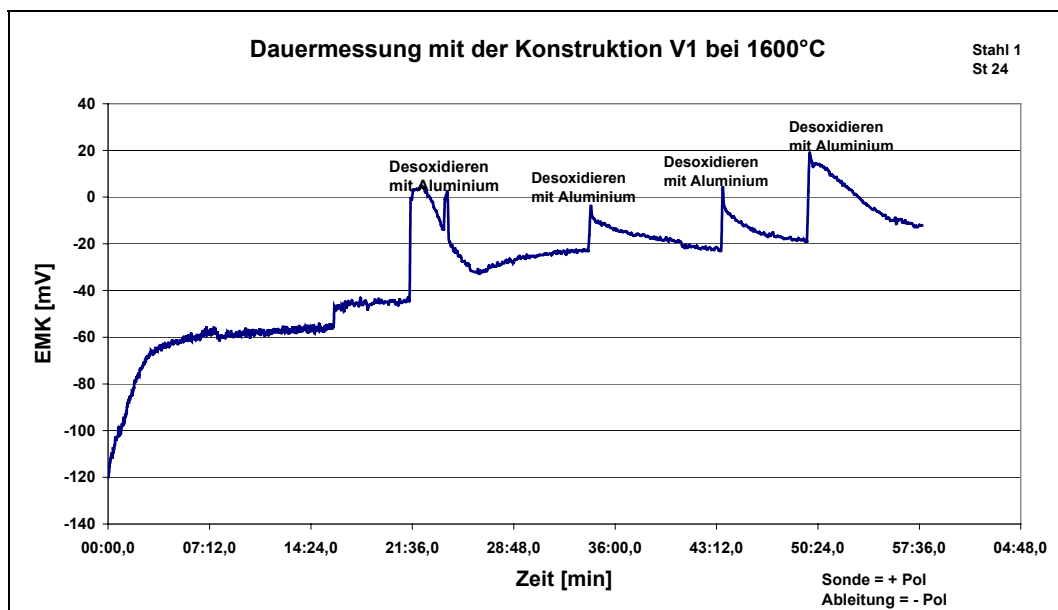


Abbildung 13: Versuchsdurchführung mit der Sonde V-1 im Vakuum-Induktionsofen des Instituts für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg

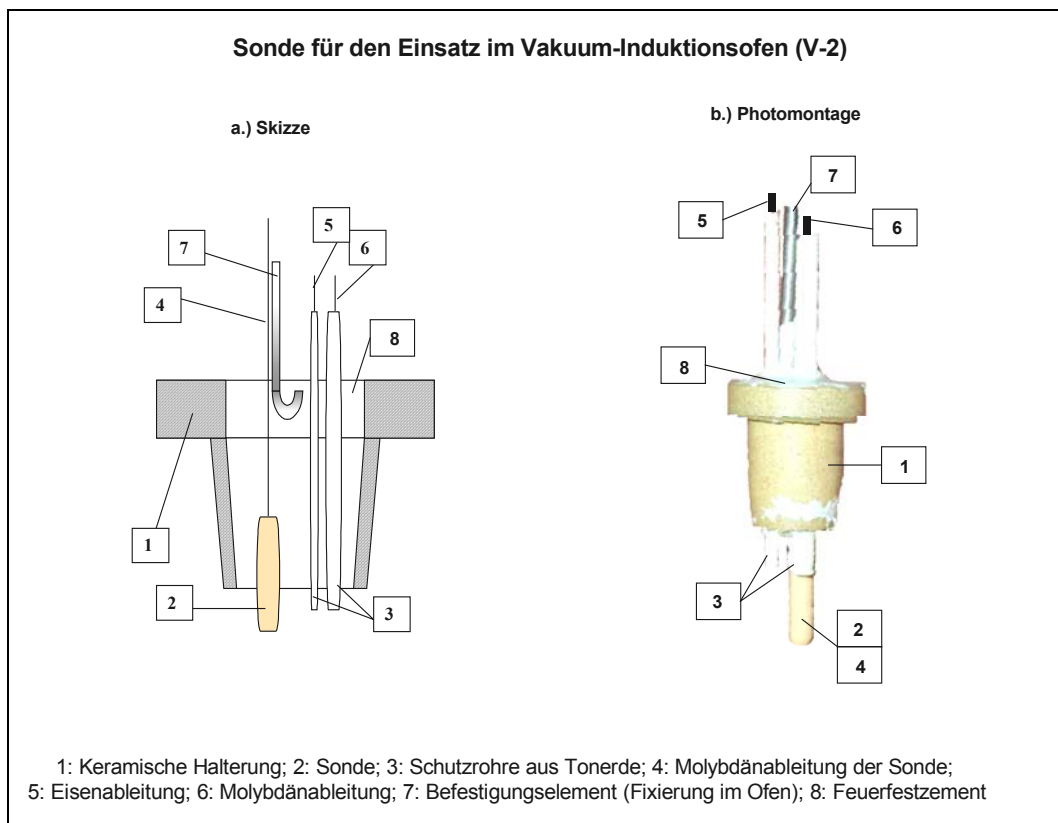
Dauerhafte, zuverlässige Messungen waren aber nicht möglich und eine Dauermessung der Temperatur konnte ebenfalls nicht realisiert werden, wie sie für die Auswertung und Berechnung der Sauerstoffaktivität unbedingt erforderlich wäre (siehe Kapitel 8).

Konstruktionsbedingt waren nicht alle Bauelemente auf gleicher Höhe, was immer das Auftreten von Thermospannungen durch Temperaturdifferenzen¹ hervorruft. Zudem sind Messungen mit Ableitungen aus Eisen im Tiegelboden zwar im Tammannofen problemfrei, im Vakuum-Induktionsofen aber kaum zu verwenden, da es zu Ausspülungen der Badkontakte mit Auswirkungen auf das Messergebnis kommt.

Somit ist dieser Sondentyp für die betriebliche Praxis ungeeignet.

7.2 Sondenkonzept V-2

Aus den Erfahrungen der Versuchsreihe V-1 wurde dann das Konzept für die Serie V-2 abgeleitet. Die geschilderten Nachteile sollten beseitigt werden. So entstand eine kompakte Messeinheit, wie sie in der **Abbildung 14** dargestellt ist. Hier liegen alle Baugruppen auf gleicher Höhe, sodass die Problematik auftretender Thermospannungen durch Temperaturunterschiede in der Schmelze nicht mehr gegeben ist. Es wurde erstmals mit zwei Ableitungen gearbeitet. Zum einen sollten damit Fehlmessungen durch aufgeschmolzene Ableitungen frühzeitig erkannt werden. Vor allem aber sollte es bei stabiler Funktion auch möglich sein, die Kombination Molybdän-Eisen als Thermoelement zu verwenden, wie sie im Kapitel 8.2.2 beschrieben wird.



**Abbildung 14: Sondenkonstruktion V-2, entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie
Freiberg**

Die **Abbildung 15** zeigt einen zuverlässigen Messverlauf in einer legierten Stahlschmelze über mehrere Stunden hinweg.

Zu diesem Zeitpunkt war die einzige erkennbare Schwachstelle, dass nur noch von oben gemessen werden konnte. Messungen von unten durch den Tiegelboden hätten einen zu

großen Vorbereitungsaufwand durch Bohrungen und zu hohe Kosten (pro Versuch ein neuer Tiegel) verursacht.

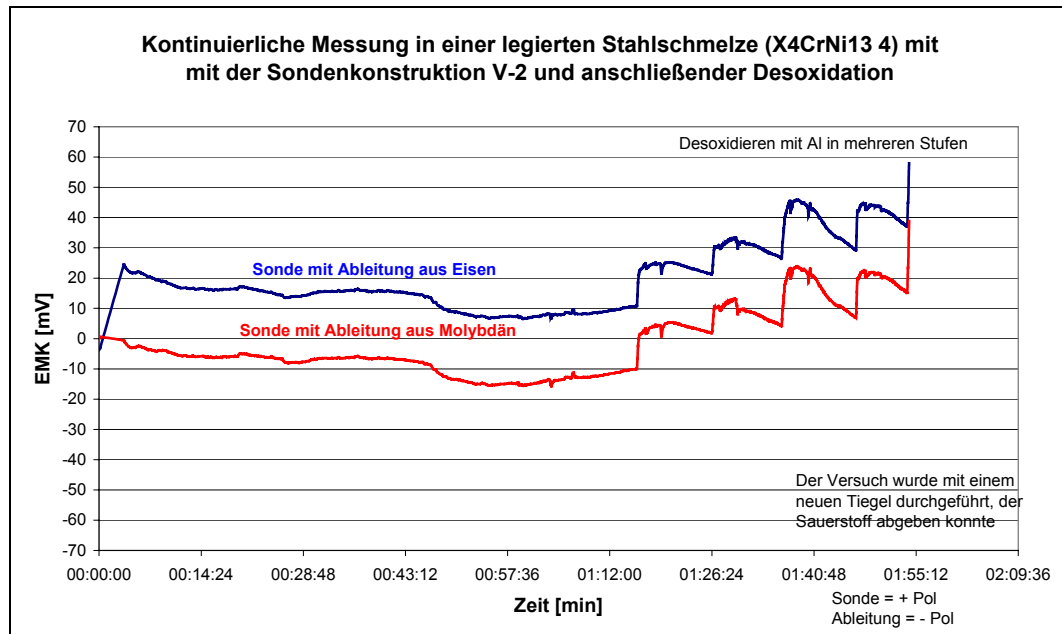


Abbildung 15: Verlauf einer EMK-Messung mit dem Sondentyp V-2 im Vakuum-Induktionsofen des Instituts für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg bei 1600°C

Nach den ersten erfolgreichen Messungen unter Vakuum sollten diese unter betriebsähnlichen Bedingungen fortgeführt werden, wie sie auch in den Stahlwerken und Gießereien vorzufinden sind. Daher wurden die Versuche zunächst auf einen offenen Induktionsofen mit einer Schlacke aus Al_2O_3 ausgedehnt. Schon nach einigen Minuten zeigte die Sonde mit Molybdänableitung starke Schwankungen, und kurze Zeit später waren die Drähte aus Molybdän oxidiert und verdampft.

7.3 Sondenkonzept V-3

Daher kam es zu der Entwicklung des Sondentyps V-3, der im Grundaufbau der vorherigen Konstruktion entspricht (**Abbildung 16**).

Um die Konstruktion den Bedingungen im offenen Ofen mit Wärmestrahlung und Konvektion anzupassen, mussten die Ableitungen bis zu einer Höhe von 30 cm luftdicht verpackt werden. Hierdurch konnte ein Abbrennen der Drähte vermieden werden.



Abbildung 16: Sondentyp V-3, entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg

Einen Schrieb über lange Zeit zeigt die **Abbildung 17**. Auffallend bei Konstruktion V-3 war das Verhalten der Ableitung aus Eisen in den ersten 20 Minuten, was darauf hindeutet, dass es zu einem Aufschmelzen der Ableitung kommt. Da aber die Kombination Fe-Mo ausgewählt worden war, um zuverlässige Temperatur-Anzeigen der Schmelze zu erhalten, wurden weitere Untersuchungen notwendig.

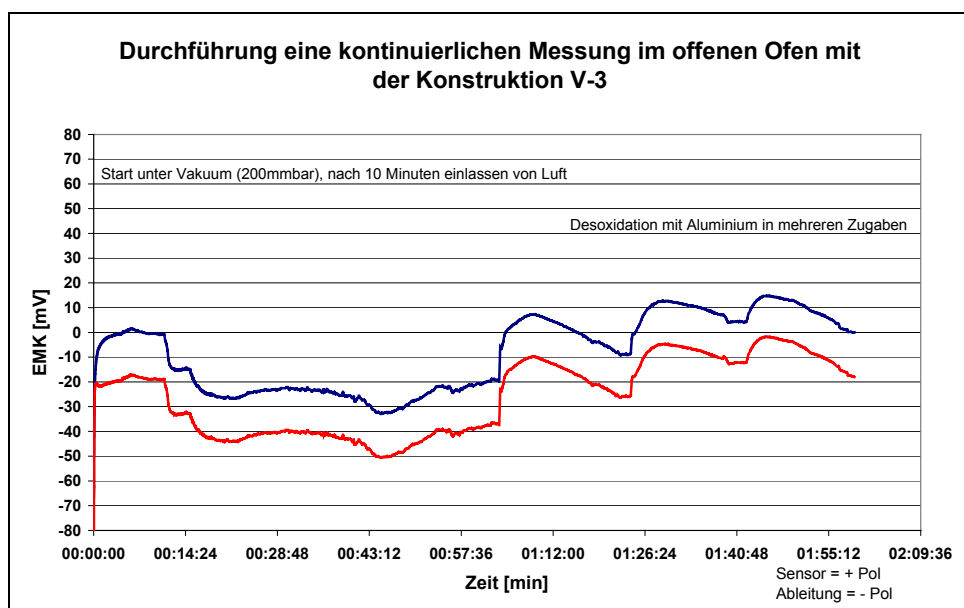


Abbildung 17: Verlauf einer EMK-Messung im offenen Vakuum-Induktionsofen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg mit dem Sondentyp V-3 bei 1600°C

Zu guter Letzt musste von der Idee der Temperaturmessung mittels zweier Ableitungen der Kombination Fe-Mo Abstand genommen werden, da die Funktionsweise nur im Tammannofen so gesichert war, dass auch eine Temperaturmessung stattfinden konnte.

7.4 Sondenkonzzept V-4

Im Folgenden kam es zur Entwicklung des Sondenkonzpts V-4, bei dem ein Pt-Rh-18-Thermoelement in die Baugruppe integriert wurde. Die Ableitung aus Eisen wurde weggelassen.

Mittels des zuletzt entwickelten Sondentyps konnten gute Messungen sowohl im Vakuum- als auch im offenen Ofen und somit direkte Auswertungen realisiert werden. Die Haltbarkeitsgrenze des Thermoelementes Pt-Rh-18 lag bei 1625°C bei einer Messdauer von 45 Minuten. Bei 1575°C im Vakuum-Induktionsofen konnte über mehrere Stunden hinweg gemessen werden, wie **Abbildung 18** zeigt (Stahl 2 mit 13 % Cr und 4 % Ni). Die „optische“ Langzeitstabilität verdeutlichen die **Abbildungen 19** und **20**. Zwar sind die Angriffe auf das feuerfeste Material gut zu erkennen, aber die Funktionsfähigkeit war davon nicht betroffen.

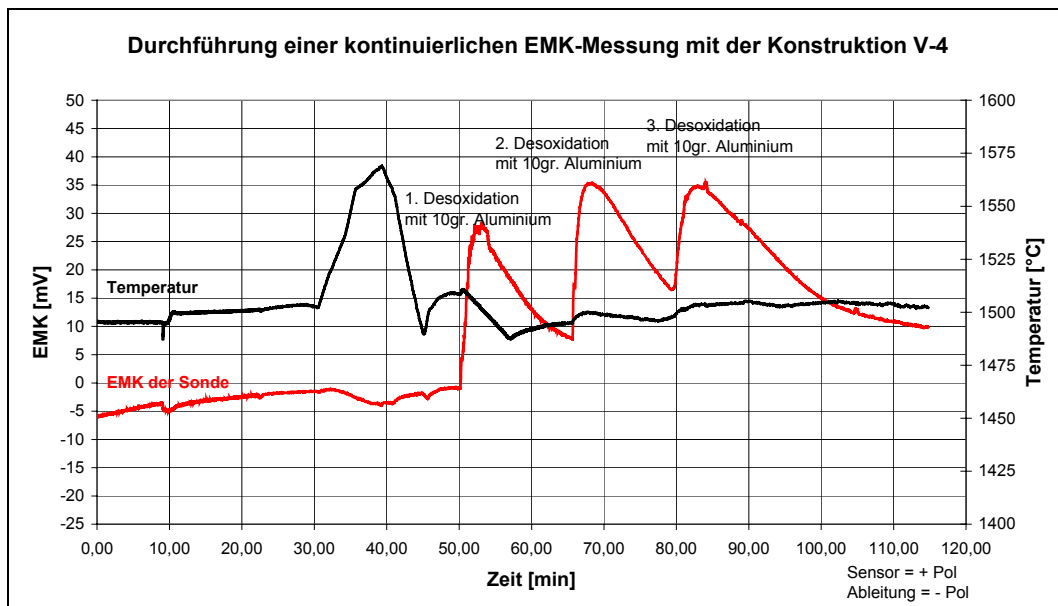


Abbildung 18: Messung mit dem Sondentyp V-4 im Vakuum-Induktionsofen des Instituts für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg

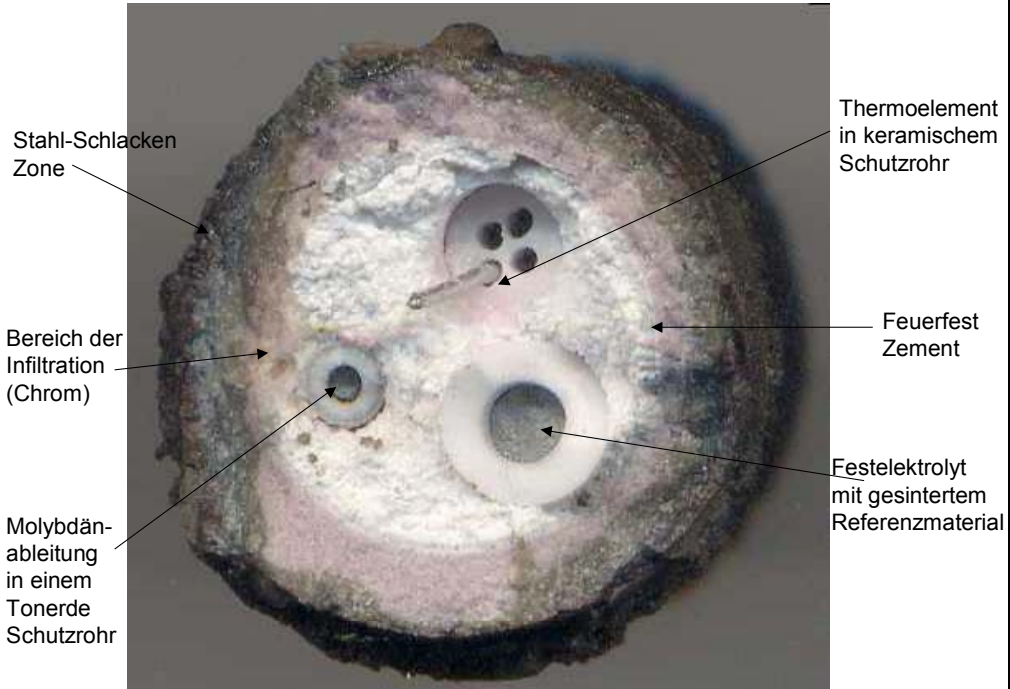
**Dauermesssonde nach 120 Minuten Tauchzeit in einer Cr-Ni 18-10 Schmelze
(Konstruktion V-4)**



Außer einem Angriff auf das feuerfeste Schutzmaterial zeigt die Konstruktion keine Verschleißerscheinungen

**Abbildung 19: Sondentyp V-4, entwickelt am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg,
nach einem Versuch in einer hochlegierten Stahlschmelze**

Schnitt durch eine Dauermesssonde nach 120 Minuten in einer Cr-Ni 18-10 Schmelze



**Abbildung 20: Schnitt durch einen Dauermesstyp V-4, entwickelt am Institut für Eisen- und
Stahltechnologie in Freiberg**

Kommentar

Ausgehend von der bekannten Konstruktion, die schon seit langem im Tammannofen für kontinuierliche Sauerstoffmessungen verwendet wird, wurde über mehrere Entwicklungsstufen ein Sauerstoffmesskopf mit Sensor auf Festelektrolytbasis, Temperaturmessung mit einem Pt-Rh-18-Thermoelement und einer Ableitung aus Molybdän realisiert, der durch einen einfachen kompakten Aufbau und eine hohe Zuverlässigkeit in Stahlschmelzen überzeugt.

In einem der letzten Versuche konnte eine Messdauer von über 4 Stunden erreicht werden, wie sie beim Gießen in der Stahl-Stranggussanlage über mehrere Sequenzen notwendig ist.

Als zukünftige Anwendungsgebiete kommen alle Stahlherstellungsstufen in Frage, bei denen die Kenntnis des Sauerstoffgehalts in der Schmelze über einen längeren Zeitraum von besonderer Bedeutung ist. Dazu gehört die kontinuierliche Langzeitüberwachung von Gießvorgängen zur exakten Temperatur- und Reoxidationskontrolle.

8 Bestimmung der Sauerstoffaktivität

8.1 Einführung

Nach der Konzeption einer geeigneten Sonde für die kontinuierliche Messung stellt die Auswahl geeigneter Auswertemodelle zur Umwandlung des EMK-Messsignals in eine vom Benutzer einfach zu handhabende Größe wie die Sauerstoffaktivität und der Sauerstoffgehalt das zweite wichtige Ziel dieser Arbeit dar. In diesem Kapitel erfolgt daher, ausgehend von Berechnungsgrundlagen zur Ermittlung der Sauerstoffaktivität, die Entwicklung von Berechnungsmodellen für den Korrekturfaktor f_0 unter Einbeziehung der notwendigen thermodynamischen Grundlagen. Dieser Korrekturfaktor berücksichtigt den Einfluss von Legierungs- und Desoxidationselementen auf das Verhalten des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs.

Einen guten Einstieg in das Themengebiet der metallischen Mischphasen vermittelt das Buch „Grundlagen der metallurgischen Thermodynamik“ von M.G. Froberg⁷.

Die nachfolgenden Betrachtungen haben Gültigkeit für alle Sondentypen auf Festelektrolytbasis. Sowohl aus den Einwegtauchsonden als auch aus den kontinuierlichen Messungen erhält man das Messsignal nicht in Form der Sauerstoffaktivität oder des Sauerstoffgehalts, sondern als Spannung in der Maßeinheit Volt.

Die Berechnungen müssen in zwei Teile untergliedert werden

1. Die Berechnung der Sauerstoffaktivität aus der mit der Sonde gemessenen EMK, der Temperatur und den Kenngrößen der verwendeten Sonde. Für unlegierte Stahlschmelzen ist dieses Ergebnis gleich dem in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffgehalt.
2. Die Modellierung des in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffgehalts unter der besonderen Berücksichtigung der chemischen Wechselwirkungen in der Schmelze mit den Kenngrößen Sauerstoffaktivität, Temperatur und chemische Zusammensetzung in der Schmelze.

Nach der Vorstellung geeigneter Berechnungsmodelle werden Möglichkeiten aufgezeigt, mit deren Hilfe es gelingt, den zu erwartenden gelösten Sauerstoffgehalt unter definierten Bedingungen in der Schmelze vorzuberechnen und anzuzeigen,

wie der Desoxidationsablauf unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter gesteuert werden kann.

Die **Abbildung 20** verdeutlicht die notwendigen Schritte vom EMK-Signal bis hin zum Gehalt des in der Stahlschmelze gelösten Sauerstoffs.

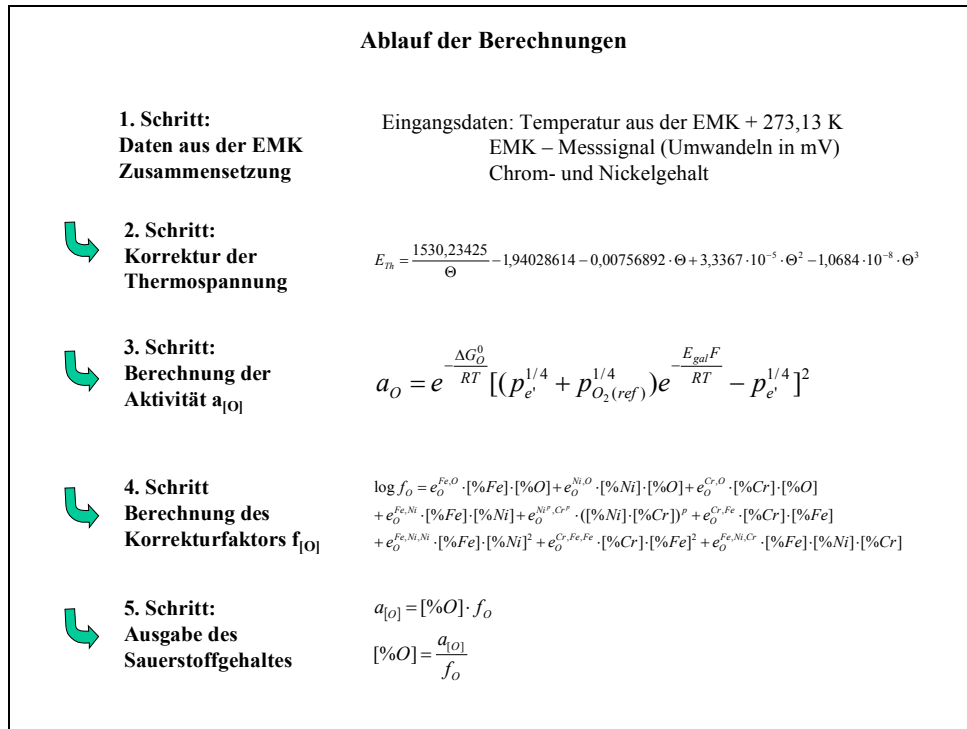


Abbildung 21: Schritte vom EMK-Messwert zum Gehalt an gelöstem Sauerstoff

8.2 Teilschritte des Verfahrens

8.2.1 Erfassung der Messgrößen

Die mit der Sonde gemessenen Größen (Temperatur, EMK-Signal) werden über den Messschreiber auf den PC generiert. Die chemische Zusammensetzung der Stähle kann den Voranalysen oder den Analysen der chemischen Zusammensetzung des Schrottes entnommen werden. Für die Ermittlung des Sauerstoffgehalts in hochlegierten Chrom-Nickelschmelzen sind Kenntnisse über den Chrom- und Nickelgehalt ausreichend. Bei einem besonders hohen Gehalt an Desoxidationselementen ($> 0,025 \%$) müssen dagegen auch diese berücksichtigt werden.

8.2.2 Erfassung der Thermospannung

Die aus der EMK gewonnene Spannung (E_{Zelle}) setzt sich aus den Bestandteilen galvanische Spannung (E_{Galv}) und Thermospannung (E_{Therm}) zusammen. Für die Berechnung der Sauerstoffaktivität ist lediglich die galvanische Spannung notwendig.

$$E_{\text{galv}} = E_{\text{Zell}} - E_{\text{Thermosp}} \quad \text{Gleichung 7}$$

Thermospannungen entstehen entweder durch Temperaturunterschiede im Festelektrolyten und der Ableitung (z.B. Festelektrolytsonde von oben und Ableitung von unten im Ofen eingebaut) oder aufgrund unterschiedlicher metallischer Zuleitungen^{38,39}. In der Literatur gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Thematik der Ableitungen beschäftigen. Auch in der neueren Zeit ist nur ein Artikel geschrieben worden, der sich mit dieser Problematik befasst⁴⁰.

Aufgrund der speziell entwickelten Dauersondenkonstruktion (V-2 bis V-3), in der sich sowohl die Festelektrolytzellen als auch die Ableitungen auf gleicher Höhe und in unmittelbarer Nähe zueinander befinden, sind Thermospannungen in Folge von Temperaturunterschieden im Stahlbad auszuschließen.

Somit sind nur die Thermospannungen zu berücksichtigen, die bei Temperaturgleichheit in der Zelle, aber unterschiedlichen metallischen Ableitungen auftreten.

Die heute verwendeten Einwegsonden sind ausschließlich mit Eisen als Ableitung gefertigt. Bei den Konstruktionen V2-V3 wurden Ableitungen sowohl aus Eisen als auch aus Molybdän verwendet. Zwar hat die Kombination von Mo-Draht in der Festelektrolytsonde und Mo-Draht als Ableitung den Vorteil, dass Thermospannungen nicht auftreten können, aber eine Verwendung als gleichzeitiges Thermoelement entfällt. Die kontinuierliche Temperaturmessung ist jedoch zwingend notwendig und mittels Thermoelement mit Quarzschutzrohr über längere Zeit nicht zu realisieren.

Die Ableitungskombination Fe-Draht zu Mo-Draht in einer Schmelze mit Legierungsmittelanteilen wurde daher bezüglich ihrer Eignung als kostengünstiges Thermoelement untersucht. Aus der Literatur^{41,1} sind die Thermospannungen folgender Kombinationen in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen im Tammanofen, bekannt (**Abbildung 22**).

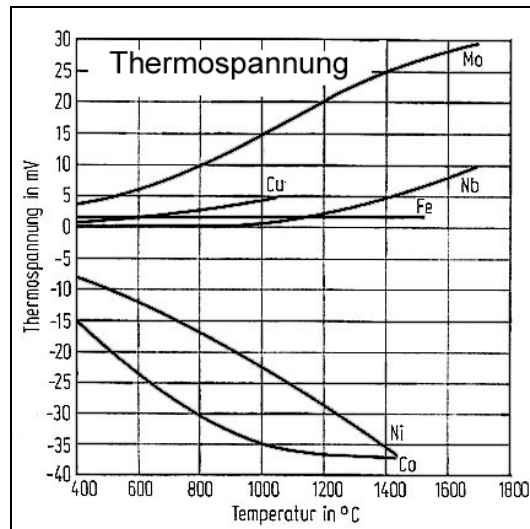


Abbildung 22: Thermospannung für unterschiedliche metallische Ableitungen

Reduziert auf das System Molybdän-Eisen ergeben sich Bedingungen, wie sie schon in der **Abbildung 10** und der **Gleichung 6** dargestellt wurden.

Bei den Untersuchungen im Vakuum-Induktionsofen konnten diese Werte nicht erreicht werden; die dort gemessene Thermospannung lag immer unterhalb der Literaturwerte und nahm meist einen Verlauf, wie ihn die **Abbildung 23** darstellt.

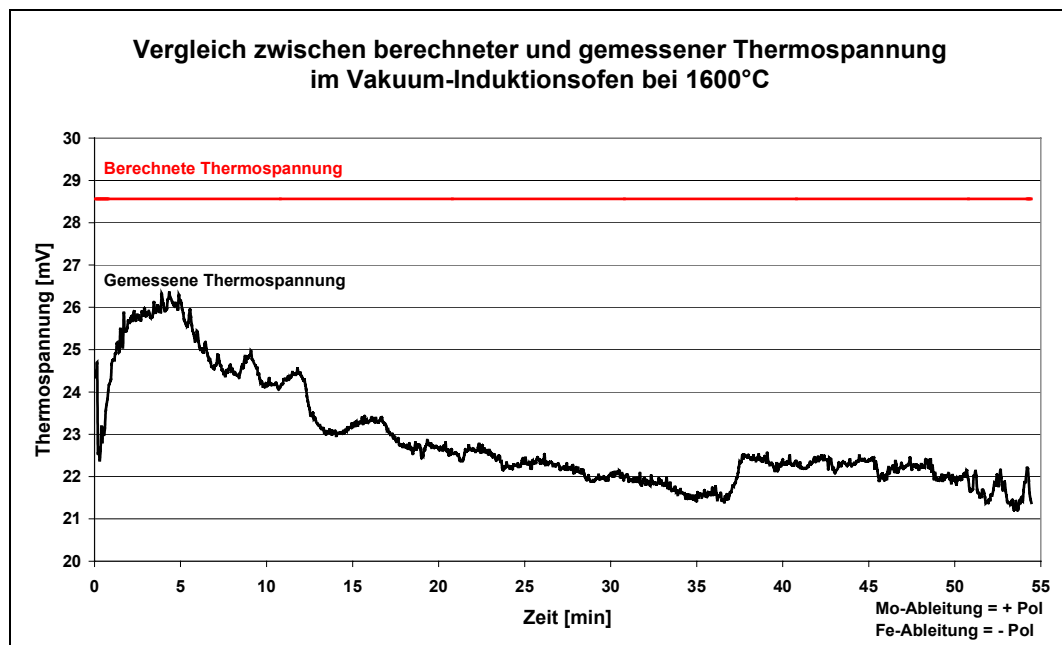


Abbildung 23: Vergleich zwischen gemessener Thermospannung und berechneter Thermospannung im Vakuum-Induktionsofen des Instituts für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg

Ziel der weiteren Untersuchung war es, eine Aussage über das thermische Langzeitverhalten der Kombination Fe-Mo zu treffen (**Abbildung 24**). Neben

Untersuchungen sowohl im Tammannofen als auch im Vakuum-Induktionsofen wurde eine metallographische Auswertung durchgeführt, um Unklarheiten zu beseitigen.

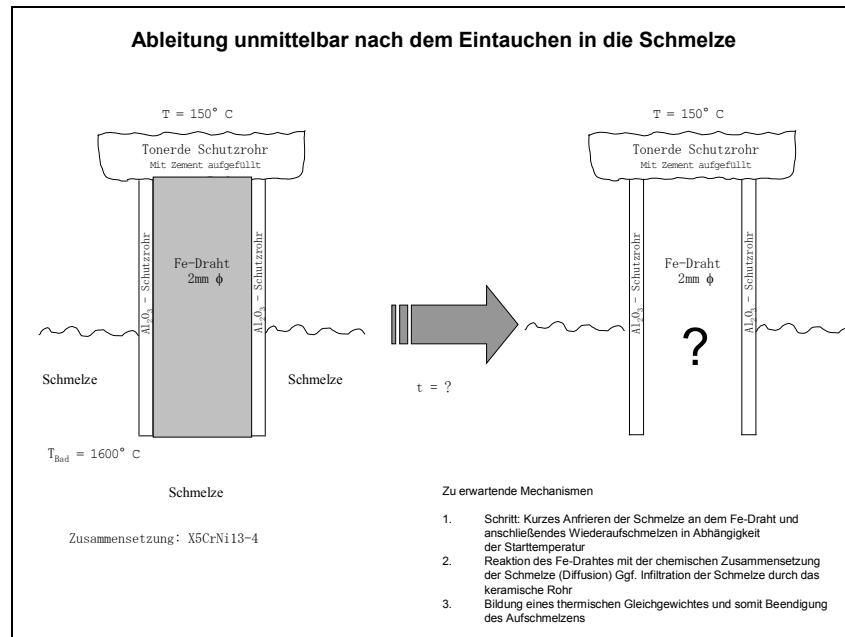


Abbildung 24: Verhalten der Ableitungen im Kontakt mit der Schmelze

Die Versuche wurden zuerst im Tammannofen durchgeführt. Als Tiegelmaterial diente hochreines Al_2O_3 , als Versuchsmaterial wurde ein legierter Stahl mit 13 % Chrom und 4 % Nickel verwendet. Der Ofen wurde auf 1600°C vorgeheizt und die Temperatur über eine Stunde konstant gehalten und anschließend variiert (**Abbildung 25**).

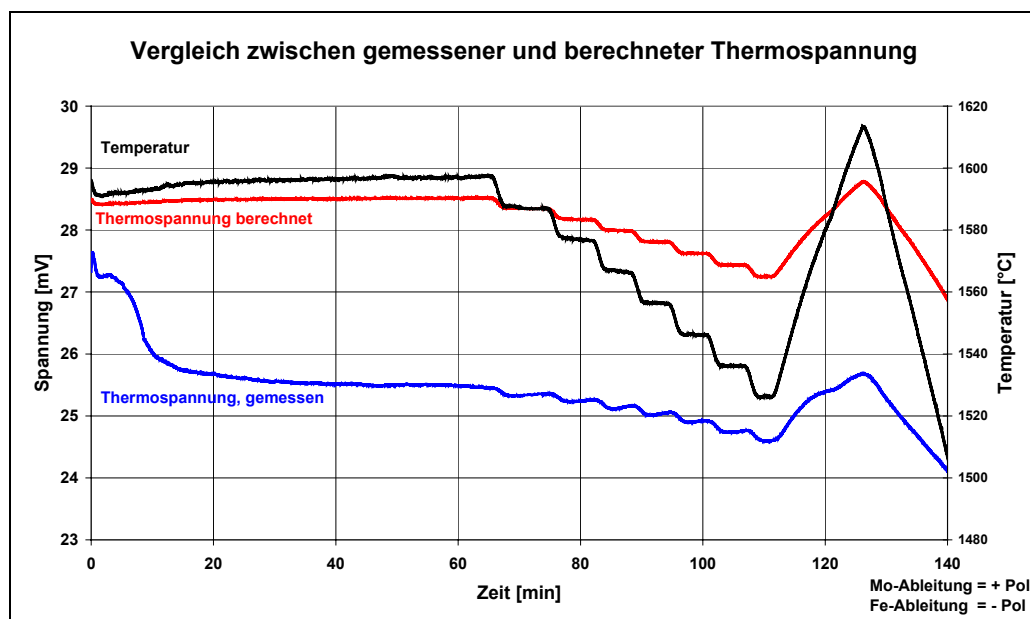


Abbildung 25: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Thermospannung im Tammannofen

Wie schon im Vakuum-Induktionsofen kam es zu einem schnellen Abfall der Thermospannung in den ersten Minuten. Bei Versuchen mit niedrigen Temperaturen (1500°C) verlangsamte sich die Auflösungsgeschwindigkeit, wurde aber nicht gestoppt. Die metallographische Untersuchung zeigte, dass es zu einer Art Abtropfen des Drahtes aus Eisen kam. Der Kontakt blieb zwar erhalten, aber die gemessene Spannung nahm ab (**Abbildung 26**).

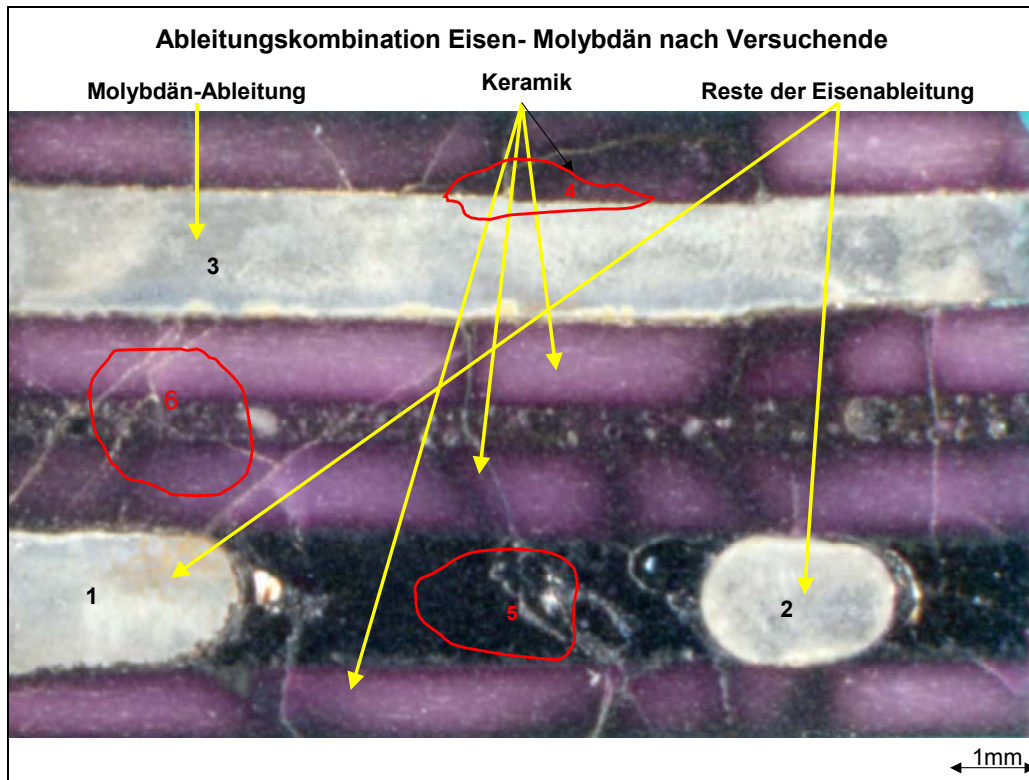


Abbildung 26: Metallographische Untersuchung der Ableitung

8.2.3 Herleitung der Sauerstoffaktivität

Im nächsten Schritt wird die Umwandlung des Messsignals in die Aktivität des in der Schmelze gelösten Sauerstoffs vollzogen. Im Bereich niedriger Sauerstoffpartialdrücke, wie sie in den Stahlschmelzen üblich sind, hat sich folgender Formelansatz als besonders geeignet erwiesen⁴² (**Abbildung 27**)

$$a_O = e^{-\frac{\Delta G_O^0}{RT}} [(p_{e'}^{1/4} + p_{O_2(ref)}^{1/4}) e^{-\frac{E_{gal}F}{RT}} - p_{e'}^{1/4}]^2 \quad \text{Gleichung 8}$$

Formeln zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität

Die Grundgleichung stammt von C. Wagner und wird eingesetzt für den Fall, dass $t_{\text{ion}} = 1$

$$E = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \int_{p_{O_2(\text{Schm})}}^{p_{O_2(\text{Ref})}} t_{\text{ion}} \cdot d \ln p_{O_2}$$

Unter Berücksichtigung der Elektronenteil leitfähigkeit ergibt sich nach H. Schmalzried folgende Gleichung

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{p_e^{1/4} + p_{\text{Ref.}}^{1/4}}{p_e^{1/4} + p_{\text{Schm.}}^{1/4}} = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{p_e^{1/4} + p_{\text{Ref.}}^{1/4}}{p_e^{1/4} + \left(\frac{a_O}{K_O}\right)^{1/2}}$$

Aus der Gleichung von H. Schmalzried erhält man durch Umstellung die Formel zur Berechnung der Sauerstoffaktivität aus der galvanischen EMK – Zelle (galvanischen Spannung)

$$a_O = \exp\left(-\frac{\Delta G_O^0}{R \cdot T}\right) \cdot \left[p_e^{1/4} + p_{\text{Ref.}}^{1/4}\right] \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{Gal.}} \cdot F}{R \cdot T}\right) - p_e^{1/4}]^2$$

a_O	=	Sauerstoffaktivität
$E_{\text{gal.}}$	=	Gemessene galvanische Spannung
R	=	Gaskonstante
F	=	Farrady'sche Konstante
T	=	Temperatur (K)
ΔG_O^0	=	freie Standardreaktionsenthalpie
p_e	=	Parameter der Elektronenteil leitfähigkeit
$p_{\text{ref.}}$	=	Partialdruck des Referenzgemisches
$p_{O_2\text{Schm.}}$	=	Partialdruck in der Schmelze

Abbildung 27: Grundgleichung zur Ermittlung der Sauerstoffaktivität

Die Gleichung setzt sich aus den gemessenen Daten (EMK, Temperatur) und folgenden weiteren Größen zusammen

- a) Lösungsenthalpie des Sauerstoffs in der Schmelze ΔG_O^0
- b) Partialdruck des Referenzmaterials $p_{O_2(\text{Ref.})}$
- c) Parameter der Elektronenteil leitfähigkeit des Festelektrolytwerkstoffs p_e

Das Ergebnis dieser Berechnung ist die Sauerstoffaktivität $a_{[O]}$. Diese Größe wird in der Regel in der Einheit ppm. angegeben. Streng genommen handelt es sich jedoch um eine dimensionslose Größe.

Zu a): Die Aktivität des in der Eisenschmelze gelösten Sauerstoffs ist proportional der Quadratwurzel des Sauerstoffpartialdrucks nach dem Sievert'schen Gesetz in der Gasphase, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Eisenschmelze befindet.

$$\frac{1}{2} O_2(g) = [\%O_{Fe-1\%}]$$

Gleichung 9

$$\Delta G_O^0 = -R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{[O]}}{p_{O_2}^{1/2}}$$

Gleichung 10

Somit ergibt sich durch Umstellen der **Gleichung 10** für die Aktivität

$$a_{[O]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_O^0}{R \cdot T}\right) \cdot p_{O_2}^{1/2} \quad \text{Gleichung 11}$$

Für den Sauerstoffpartialdruck der Schmelze folgt daher

$$p_{O_2} = \left[p_{e'}^{1/4} + p_{O_2(\text{ref.})}^{1/4} \cdot \exp\left[\frac{E_{\text{galv.}} \cdot F}{R \cdot T}\right] - p_{e'}^{1/4} \right] \quad \text{Gleichung 12}$$

Bei den eigenen Berechnungen wurde folgende von Janke, Fischer⁴³ aufgestellte temperaturabhängige Gleichung verwendet

$$\Delta G_O^0 = -137118 + 7,79 \cdot T \quad [J/mol] \quad \text{Gleichung 13}$$

Eine Übersicht über aus der Literatur übernommene Daten liefert die **Tabelle 18** im Anhang, wobei festzustellen ist, dass sich die Werte kaum voneinander unterscheiden.

Zu b): Die Thematik des Referenzmaterials wurde schon im Kapitel 6.4 beschrieben; eine Übersicht der verschiedenen Referenzmaterialien und deren Bezugsdrücke kann der **Tabelle 17** im Anhang entnommen werden. In Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der Schmelze muss das Referenzmaterial den Bedingungen angepasst werden. Als Referenzmaterial für die eigenen Untersuchungen wurde Chrom/Chromoxid⁴⁴ verwendet.



$$\Delta G^0 = -1117,088 + 0,2530 \cdot T \quad [J/mol] \quad \text{Gleichung 15}$$

$$p_{O_2} = 1,04 \cdot 10^{-12} [bar] \quad \text{Gleichung 16}$$

Die oben aufgeführten Werte decken sich mit anderen Veröffentlichungen⁴⁵.

Zu c): Die Auswahl eines geeigneten Wertes für die Elektronenteil leitfähigkeit ist einzig abhängig von dem verwendeten Festelektrolyten und dessen Dotierung. Umfangreiche Veröffentlichungen für alle möglichen Kombinationen sind in der **Tabelle 19** im Anhang aufgeführt. Da die Untersuchungen mit einem niedrig MgO-dotierten Festelektrolyten durchgeführt wurden, ergab sich folgende Gleichung mit einem Gültigkeitsbereich bis 1600°C⁵

$$\log p_{e'} = -\frac{74370}{T} + 24,42 \quad p_{e'} \text{ in [bar]} \quad \text{Gleichung 17}$$

Mit den in den Tabellen im Anhang aufgeführten Daten sollte es möglich sein, für nahezu alle bekannten Sauerstoffmesssonden auf Festelektrolytbasis die Aktivität zu bestimmen.

8.2.4 Bestimmung des Korrekturfaktors f_O

Zwischen dem in der Schmelze gelösten Sauerstoffgehalt und seiner Aktivität besteht folgender Zusammenhang

$$[\%O] = \frac{a_{[O]}}{f_{[O]}} \quad \text{Gleichung 18}$$

Aus der gemessenen Sauerstoffaktivität und dem analytisch bestimmten gelösten Sauerstoff kann der Korrekturfaktor f_O errechnet werden. Voraussetzung dafür ist eine äußerst exakte Probennahme und Probenpräparation sowie eine genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Schmelze. In unlegierten Schmelzen bzw. in Schmelzen mit einem sehr geringen Legierungsmittelanteil ($< 1 \%$) kann der in der Schmelze gelöste Sauerstoffgehalt gleich der Sauerstoffaktivität gesetzt werden

$$a_{[O]} = [\%O] \quad \text{Gleichung 19}$$

Diese Beziehung wird bei der Konverterstahlerzeugung, in der kurz vor dem Abstich eine Sauerstoffmessung durchgeführt wird, angewendet. In Gesprächen mit einem Edelstahlhersteller wurde mitgeteilt, dass diese Beziehung auch noch bei legierten Stählen bis zu 8 % Legierungsmittelanteil verwendet wird, wobei aber merkliche Fehler in Kauf genommen werden müssen.

Der Auswahl und dem Einsatz eines geeigneten Berechnungsmodells unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung in legierten Stahlschmelzen in Form des Korrekturfaktors f_O kommt daher eine entscheidende Bedeutung zu. Mittels eines Modells sollte es möglich sein, zukünftig das Anwendungsgebiet der Sauerstoffmesssonden zu erweitern, um neue Märkte zu erschließen.

Da die meisten in den letzten Jahrzehnten aufgestellten Modelle einheitlich Wechselwirkungsparameter e_i^j verwenden, werden nachfolgend nur solche Modelle betrachtet, die diese benutzen. Für die Wechselwirkungsparameter gilt die Annahme, dass die gelösten Elemente verdünnt in der Schmelze vorliegen. Eine Übersicht über verwendete Wechselwirkungsparameter liefert die **Tabelle 2**. Für Wechselwirkungsparameter erster Ordnung bezogen auf Gewichtsprozent gilt der folgende Zusammenhang

$$e_i^j = \left[\frac{\partial \log f_j}{\partial \%_i} \right]$$

Gleichung 20

Für manche Modelle ist es aber sinnvoller, anstelle der Massengehalte Molenbrüche zu verwenden. Dann ergibt sich für Wechselwirkungsparameter erster Ordnung bezogen auf Molanteile

$$\varepsilon_i^j = \left[\frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial x_i} \right]$$

Gleichung 21

Wechselwirkungsparameter zweiter Ordnung bezogen auf Massengehalte

$$r_i^j = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \log f_j}{\partial \%_i^2} \right]$$

Gleichung 22

Wechselwirkungsparameter zweiter Ordnung bezogen auf Molanteile

$$\rho_i^j = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \ln \gamma_j}{\partial x_i^2} \right]$$

Gleichung 23

Die Umrechnungsbeziehung zwischen den Parametern auf der Basis Gewichtsprozent und der Basis molare Anteile kann wie folgt durchgeführt werden

$$\varepsilon_i^j = \frac{M_j \cdot (230 \cdot e_i^j - 1)}{M_i + 1}$$

Gleichung 24

Ij	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti	Al	O
C	0,19	0,08	-0,012	0,051	0,044	-0,023	0,01	0,016	-0,0137	-0,07	0,043	-0,32
Si		0,103	-0,0146	0,09	0,066	-0,0003	0,005	0,0144	0,28	1,23	0,058	-0,119
Mn			-0,0026	0,06	-0,048	0,0039	-0,0072	-0,012	0,0046	-0,05	0,027	-0,083
P				0,054	0,034	-0,018	0,003	-0,035	0,001	-0,04	0,037	0,13
S					-0,046	-0,0105	0	-0,0084	0,0027	-0,18	0,041	-0,27
Cr						-0,00067	0,0002	0,016	0,0018	0,059	0,059	-0,188
Ni							0,0007	0,009	-0,011	-0,6	0,0097	0,01
Cu								-0,02	0,0059	-0,0058	-0,025	-0,065
Mo									0,0121	0,021	0,016	-0,0007
Ti										0,042	-0,0029	-3,4
Al											0,043	-6,9
O												-0,17

Tabelle 2: Beispiele für Wechselwirkungsparameter erster Ordnung

8.2.5 Auswahl der Wirkungsparameter $e_O^{X_i}$

Da die Auswahl der optimalen Wechselwirkungsparameter von großer Bedeutung für die Berechnung des Sauerstoffgehalts ist, muss diese sorgfältig durchgeführt werden und den Betriebsbedingungen entsprechen. **Abbildung 28** zeigt den Einfluss von Legierungsmittelzusätzen auf die Aktivität. Ausgangspunkt für dieses Beispiel bildet eine Fe-C-Schmelze mit einer konzentrationsabhängigen Aktivität. Durch das Hinzufügen eines weiteren Zusatzelementes kommt es zu einer Verschiebung der ursprünglichen Kurve (in Abhängigkeit von Druck und Temperatur), da nun eine wechselseitige Beeinflussung eingetreten ist. Entsprechend der Art und des Gehalts der Zusatzelemente kommt es zu einer Erhöhung oder Herabsetzung der Aktivität⁴⁶.

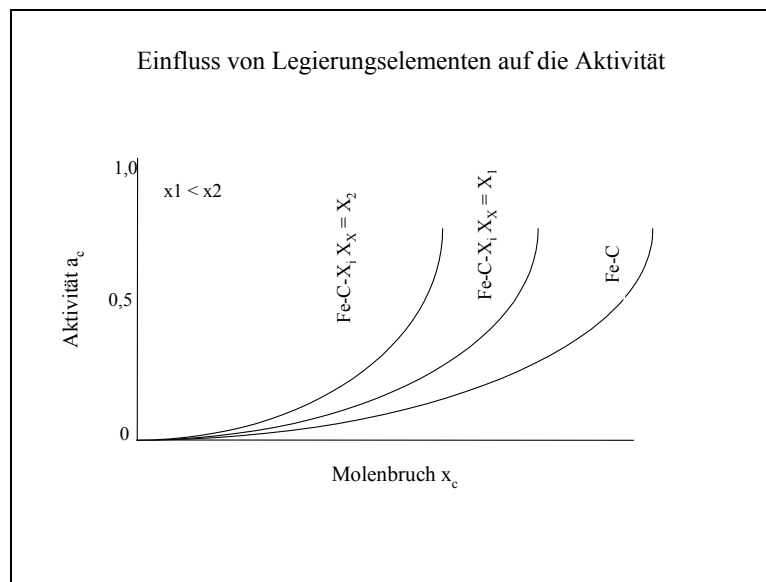


Abbildung 28: Formale Beeinflussung der Aktivität durch Legierungsmittelzusätze⁷

In der Literatur sind viele Veröffentlichungen zu diesem Thema erschienen. Auf die Beziehungen der Elemente zum Sauerstoff, die für das Versuchsprogramm und die Gießereien relevant sind, wird an dieser Stelle ausführlich eingegangen. Umfassende Angaben, auch zu den Wechselwirkungen untereinander, befinden sich in den Schrifttumsübersichten von Janke^{47,48}, Sigworth/Elliott⁴⁹ oder aber Schenck/Steinmetz⁵⁰ und für die Vorausberechnung des Sauerstoffs aufgrund von Gleichgewichtsbedingungen in der **Tabelle 2**. Die bloße Verwendung von Wechselwirkungsparametern erster Ordnung ist nur bei einem höheren Gehalt an starken Desoxidationselementen nicht ratsam, da es in diesen Fällen zu Abweichungen von der idealen Lösung kommen kann⁴⁷.

Auch wenn es mathematisch nicht schwierig ist, Formalismen zu entwickeln, die Wechselwirkungen dritter und höherer Ordnungen berücksichtigen, sind diese in der Praxis kaum anzuwenden.

Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Die Angaben für den Eigenwirkungsparameter e_O^O schwanken meistens in einem engen Band zwischen $-0,17$ und $-0,20$. In den Berechnungen wurde einheitlich der Wert $-0,20$ für den Temperaturbereich 1550 bis 1600°C verwendet. Unter der Berücksichtigung der Temperatur gilt $e_O^O = -1750/T + 0,76$ ⁵¹.

Der Einfluss des Kohlenstoffs auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

In Stahlgusslegierungen mit zum Teil erhöhtem Kohlenstoffgehalt ist die Betrachtung des Wirkungsparameters e_O^C von großer Bedeutung. Es ist folgender Wert für einen Bereich bis zu 4% C zu verwenden⁵²: $e_O^C = -\frac{1000}{T} + 0,11$ ($-0,42$ bei 1600°C). Dieser deckt sich auch mit früheren Ergebnissen von G.K. Sigworth und J.F. Elliott⁴⁹.

Der Einfluss des Siliziums auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Die Desoxidation von flüssigem Eisen mit Silizium gehört zu den grundlegenden Reaktionssystemen im Stahlherstellungsprozess. In einigen Stahlgusslegierungen ist das Silizium mit einem Gehalt von bis zu $4,0\%$ vorzufinden. Dabei handelt es sich um hitzebeständige Stähle (Werkstoffnummer 1.4873) oder Stähle mit besonderen physikalischen Eigenschaften (z.B. Werkstoffnummer 1.3951)⁵³. In der Literatur wird ein einheitlicher Wert $e_O^{Si} = -0,13$ angegeben (siehe auch **Tabelle 8**).

Der Einfluss des Phosphors auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Höher legierter Stahlguss hat in der Regel einen maximalen Phosphorgehalt von $0,045\%$. D.h. der Einfluss des Wechselwirkungsparameters, welcher in einem Bereich⁵¹ von $e_O^P = +0,07$ bis $e_O^P = -0,32$ zu finden ist, spielt bei der Gesamtbetrachtung des

Systems eine untergeordnete Rolle. Wenn der Phosphorgehalt Berücksichtigung finden soll, wird ein Wert von 0,07 empfohlen.

Der Einfluss des Schwefels auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Bei den hochwarmfesten und den korrosionsbeständigen Stählen kommt Schwefel bis zu einem Gehalt von 0,35 % zur Anwendung. Allerdings handelt es sich dabei eher um die Ausnahme, in der Regel beträgt der maximal zulässige Gehalt 0,030 %. Es gilt demnach Ähnliches wie für den Phosphor - der Einfluss des Schwefels auf den Sauerstoff kann als sehr gering betrachtet werden. Ein Wert von $e_O^S = -0,12$ ist zu empfehlen⁴⁷.

Einfluss von Chrom auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Chrom hat aufgrund der hohen Zusätze bis zu 30 % einen entscheidenden Einfluss auf die Sauerstoffaktivität (**Abbildung 29**). Die Werte für den Wechselwirkungsparameter liegen in zahlreichen Veröffentlichungen zwischen $-0,025$ und $-0,055$ und für den Wechselwirkungsparameter der zweiten Ordnung zwischen $0,00018$ und $0,00051$ (**Tabelle 20**). Als mittlerer Wert ergibt sich $e_O^{Cr} = -0,041$ (1600°C), welcher auch von D.Janke und W.A.Fischer⁵⁴ bestätigt und für alle Auswertungen verwendet wurde. In Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich dann die folgende Funktion⁵⁵

$$e_O^{Cr} = -270/T + 0,103 \text{ (1. Ordnung) und } r_O^{Cr} = 1,8/T - 0,00081 \text{ (2. Ordnung).}$$

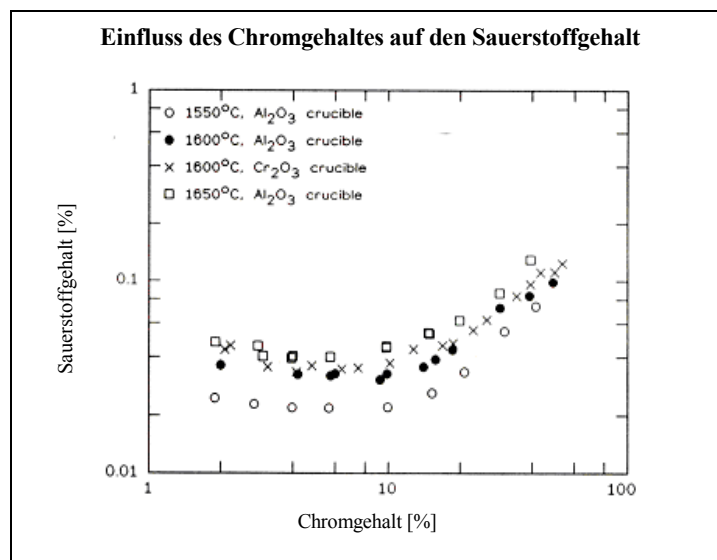


Abbildung 29: Einfluss des Chroms auf den Sauerstoffgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur⁵⁶

Der Einfluss des Nickels auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Durch Zusätze von Nickel, welches in hochlegiertem Stahlguss bis etwa 40 % vorkommen kann, wird die Aktivität des im flüssigen Eisen gelösten Sauerstoffs geringfügig erhöht. In der Literatur wird recht einheitlich ein Wert $e_O^{Ni} = +0,006$ angegeben⁵¹.

Der Einfluss des Aluminiums auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Die starke Desoxidationswirkung (**Abbildung 30**) des Aluminiums ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. In einem Artikel von Rohde⁵⁷ - später auch von Janke und Fischer⁵⁸ - wurde ein Wert von $e_O^{Al} = -1,17$ ermittelt, welcher in der Anfangsphase der eigenen Berechnungen verwendet wurde. In der modernen Literatur^{59,60,61} findet man allerdings auch wesentlich höhere Werte, die von -3,9 bis -4,09 reichen. Eine Übersicht liefert die **Tabelle 8**. Die Problematik der exakten Bestimmung dieser Werte wird im Kapitel 11 behandelt. Im Bereich der sehr kleinen Aluminiumgehalte (< 0,025 %) ist es ratsam, mit einem Wert von -3,9 zu arbeiten; bei höheren Gehalten (> 0,025 %) sollte dann -1,17 verwendet werden.

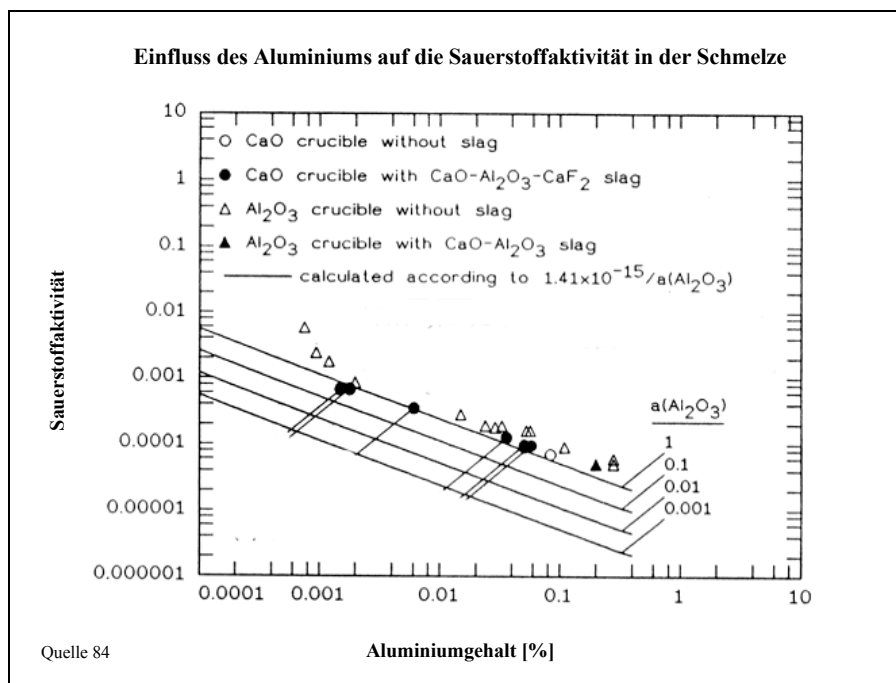


Abbildung 30: Einfluss des Aluminiums auf die Sauerstoffaktivität in reinen Eisenschmelzen bei 1600°C⁵⁹

Der Einfluss von Titan auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Neben dem Aluminium spielt das Titan als Desoxidations- und Legierungsmittel eine große Rolle. Der Einfluss auf den Sauerstoffgehalt bzw. die Sauerstoffaktivität ist in **Abbildung 31** dargestellt. Die in der Literatur angegebenen Werte sind starken Abweichungen unterworfen. Die Werte reichen von $e_O^{Ti} = -5,0$ bis hin zu $e_O^{Ti} = -0,80$ ⁶² (**Tabelle 8**). Da aber das Titan eine geringere desoxidierende Wirkung als das Aluminium hat, ist ein Wert von $-1,0$ realistischer.

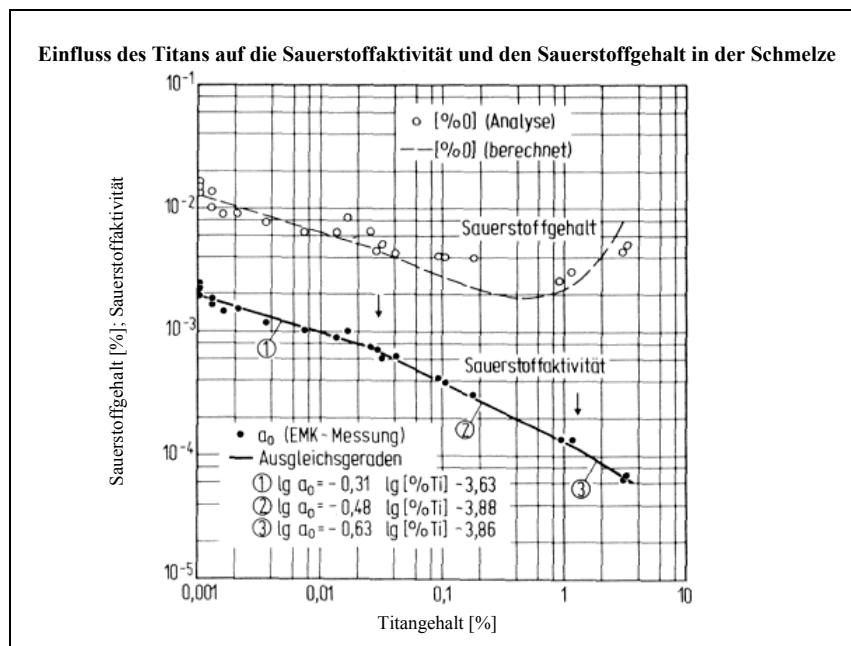


Abbildung 31: Einfluss des Titans auf den Sauerstoffgehalt und die Sauerstoffaktivität in reinen Eisenschmelzen⁵⁸

Der Einfluss von Vanadium auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Dieses Element spielt bei den hochlegierten Stahlguss-Legierungen eine eher unbedeutende Rolle; es wird meist als Kornfeinungsmittel (VN) im ppm-Bereich vor allem in Werkzeugstählen eingesetzt. Der Parameter des Vanadiums auf den Sauerstoff wird in der Veröffentlichung von Fischer⁶³ mit $-0,13$ angegeben.

Der Einfluss von Mangan auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Auch wenn die Wechselwirkung des Mangans bei den eigenen Versuchen nicht berücksichtigt wurde, spielt diese bei der Stahlherstellung eine wichtige Rolle. In der Literatur finden sich Werte von $-0,018$ ⁶⁴ bis $-0,026$ ⁴⁷. Der höhere Wert sollte bei den

Berechnungen berücksichtigt werden. In einer groben Näherung kann der Mangangehalt dem Chromgehalt mit einem Faktor von 0,5 zuaddiert werden.

Der Einfluss von Kobalt und Molybdän auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen wird durch Kobalt leicht erhöht. Es gilt $e_O^{Co} = +0,007$ für den Bereich von 0 bis 40 %⁶³. Für Molybdän wird der Wert mit 0,005⁵¹ angegeben.

Da sich Kobalt und Molybdän sehr ähnlich wie Nickel verhalten, können sie - wenn Stähle mit erhöhtem Co- oder Mo-Gehalt verwendet werden - einfach dem Nickelgehalt zuaddiert werden.

Der Einfluss der Elemente W, Zn, Sb, Cu und Hf auf die Aktivität des Sauerstoffs in Eisenschmelzen.

Für Zn und Sb können die Wechselwirkungsparameter generell vernachlässigt werden. Die entsprechenden thermodynamischen Daten sind früheren Veröffentlichungen⁶⁵ zu entnehmen. Über die Desoxidationswirkung von Hafnium⁶⁶ ist auch in jüngerer Zeit ein Artikel⁶⁷ veröffentlicht worden, in welchem $e_O^{Hf} = -5.85$ für einen Bereich von 0,01 bis 0,1 bei 1873K angegeben wird. Allerdings sind Stähle mit Hafnium in Deutschland, im Gegensatz zu den USA, nicht von Bedeutung. Die Werte anderer Desoxidationselemente können der **Tabelle 8** entnommen werden.

Der Wert für Kupfer beträgt $-0,013$, ist aber aufgrund des geringen Anteils im Stahl nicht weiter von Bedeutung.

9 Rechenmodelle zur Entwicklung des Sauerstoffgehalts aus der Sauerstoffaktivität

9.1 Übersicht

In den vergangenen Jahrzehnten sind eine große Zahl von thermodynamischen Modellen aufgestellt worden, von denen diejenigen hier ausgewählt werden sollen, die für den Bereich der hochlegierten Chrom-Nickel-Schmelzen geeignet sind.

Ziel der Berechnung ist die Online-Auswertung des gelösten Sauerstoffgehalts in der Schmelze aufgrund der mittels EMK bestimmten Sauerstoffaktivität. Im einfachsten Fall kann die Berechnung über ein Excel-Dokument erfolgen, im besten Fall als Objekt-Pascal-Programm mit Anschluss an das Messgerät bzw. an eine Auswerteeinheit wie Lapview, um das Ergebnis zu visualisieren.

Folgende Punkte wurden bei der Modellauswahl berücksichtigt

- Verwendung der vorher beschriebenen Wechselwirkungsparameter oder aber von thermodynamischem Datenmaterial, das durch experimentelle Untersuchungen bestätigt werden konnte
- Eignung des Modells für Multikomponentensysteme
- Gültigkeit des Modells über einen möglichst hohen Gehaltsbereich
- Übersetzungsmöglichkeit des Modells in Programmiersprachen mit hoher Geschwindigkeit, sodass eine Online-Auswertung realisiert werden kann

Zu den bekannten Modellen von Alcock und Richardson⁶⁸, die zur Beschreibung der Thermodynamik von Mischphasen verwendet werden, gehören das Modell der regulären Lösung und das quasi-chemische Modell⁶⁹. In ihnen wird davon ausgegangen, dass die Atome gleichmäßig verteilt in der Schmelze vorliegen und dass die Wechselwirkungen unabhängig von den Gehalten sind. Der Hauptnachteil solcher Modelle ist aber, dass sie nur in binären Systemen Gültigkeit besitzen und daher für den Anwendungsfall des hochlegierten Stahlgusses ungeeignet sind.

Das Modell, basierend auf einer Reihenentwicklung nach Taylor bzw. McLaurin für die Anwendung in Multikomponenten-Systemen, wurde von C. Wagner¹³⁰ in den

50er Jahren aufgestellt und wird im Kapitel 9.2 ausführlich behandelt. Als grundlegende Beziehung gilt

$$\log f_o = e_i^j \cdot [\%i] + \sum_{j=2}^n e_i^j \cdot [\%j] + \sum_{j=2}^n r_i^j \cdot [\%j]^2 + \dots \quad \text{Gleichung 25}$$

Nahezu alle Modelle, die anschließend veröffentlicht wurden, basieren auf dieser Reihenentwicklung, wie bei den verwendeten Modellen 2 und 3 ersichtlich wird. Der entscheidende Nachteil ist, dass die Anwendbarkeit nur für den Bereich der verdünnten Lösung zulässig ist.

Im System Fe-O vereinfacht sich die Gleichung wie folgt

$$\log f_o = e_o^o \cdot [\%O] \quad \text{Gleichung 26}$$

Mängel des Modells sollten durch den quadratischen Formalismus von Darken^{70,71} ausgeglichen werden. Dieser ist sowohl in den Bereichen der unendlichen Verdünnung als auch in den Bereichen hoher Gehalte gültig. Die hier verwendeten Wechselwirkungsparameter α_i^j können aus den bekannten Parametern ε_i^j berechnet werden. Obwohl dieser Formalismus schon seit den späten 60er Jahren bekannt ist, hat er nie eine große Popularität besessen und es gibt kaum Veröffentlichungen, die diesen zum Gegenstand haben. Am Beispiel eines ternären Systems soll hier der Aufbau dargestellt werden

$$\log \gamma_1 = \alpha_{12} \cdot N_2^2 + \alpha_{13} \cdot N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) \cdot N_2 \cdot N_3 \quad \text{Gleichung 27}$$

$$\log \left(\frac{\gamma_3}{\gamma_2} \right) = -2\alpha_{12} \cdot N_2 + (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{23}) \cdot N_3 + \alpha_{12} \cdot N_2^2 + \alpha_{13} \cdot N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) \cdot N_2 \cdot N_3 \quad \text{Gleichung 28}$$

$$\log \left(\frac{\gamma_3}{\gamma_3} \right) = -2\alpha_{13} \cdot N_3 + (\alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{23}) \cdot N_2 + \alpha_{12} \cdot N_2^2 + \alpha_{13} \cdot N_3^2 + (\alpha_{12} + \alpha_{13} - \alpha_{23}) \cdot N_2 \cdot N_3$$

Die Wechselwirkungsparameter α bei konstanter Temperatur und konstantem Druck können aus den bekannten Wechselwirkungsparametern ε abgeleitet werden.

$$\frac{\varepsilon_{23}}{2,303} = \frac{\varepsilon_{32}}{2,303} = \alpha_{23} - \alpha_{12} - \alpha_{13} \quad \text{Gleichung 29}$$

$$\frac{\varepsilon_{33}}{2,303} = -2\alpha_{13} \quad \text{Gleichung 30}$$

$$\frac{\varepsilon_{22}}{2,303} = -2\alpha_{12} \quad \text{Gleichung 31}$$

Ein weiterer Ansatz (UIPF = unified interaction parameter formalism) von Pelton und Bale⁷² bildet die Grundlage einer Reihe von Formalismen, die sich dadurch auszeichnen, dass sie auch bei höheren Gehalten thermodynamisch anwendbar sind. Die wesentliche Neuerung des Ansatzes ist, dass auch die Aktivität des Lösungsmittels berücksichtigt wird, wie aus den untenstehenden Gleichungen ersichtlich ist

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_i} = \ln \gamma_{\text{solvent}}^{\circ} + \sum_{j=1}^N \varepsilon_i^j \cdot x_j + \sum_{j,k=1}^N \varepsilon_i^{j,k} \cdot x_j \cdot x_k + \dots \quad \text{Gleichung 32}$$

$$\ln \gamma_{\text{solvent}} = \frac{1}{2} \cdot \sum_{j,k=1}^N \varepsilon_j^k \cdot x_j \cdot x_k - \frac{2}{3} \cdot \sum_{j,k,l=1}^N \varepsilon_i^{j,k,l} \cdot x_j \cdot x_k \cdot x_l - \dots \quad \text{Gleichung 33}$$

Das Modell basiert auf der Verwendung der bekannten Wechselwirkungsparameter. Je nach Verfügbarkeit der thermo-chemischen Daten kann die Reihe entsprechend abgebrochen werden. In der Praxis sollte die Verwendung der Wechselwirkungsparameter erster Ordnung ausreichend sein.

Im Bereich der unendlich verdünnten Lösung kann dieses Modell zum Standardformalismus von Wagner vereinfacht werden (**Gleichung 26**).

Es hat in der Literatur eine größere Akzeptanz gefunden^{73,74} und bildet die Ausgangsbasis für den im Kapitel 9.4 beschriebenen Epsilon-Formalismus nach Z.T. Ma und D. Janke.

Spätere, teilweise sehr komplexe, auf der freien Volumentheorie basierende Ansätze wie das Modell von Froberg, das semi-empirische Modell von Chang (mit zwei Energieparametern) oder Modelle von Anik^{75,76,77}, in denen die Zelltheorie als Grundlage verwendet wird, sind meistens nur für Spezialfälle entwickelt worden und finden im Bereich der Stahlmetallurgie kaum praktische Anwendung.

9.2 Modell nach C. Wagner

Dieser Ansatz zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten wurde schon in den 50er Jahren von C. Wagner¹³⁰ entwickelt. Dabei handelt es sich um eine nach den linearen Gliedern abgebrochene Taylor-Reihe (MacLaurin-Reihe).

Die Gleichung nimmt einen linearen Verlauf an. Die Beziehung gilt streng genommen aber nur in dem engen Bereich der unendlich verdünnten Lösung. In Bereichen höherer Gehalte von Legierungselementen kommt es zum Abweichen vom idealen Verhalten⁷⁸.

Die Grundgleichung lautet wie folgt

$$\log f_o = e_o^O \cdot [\%O] + \sum_{i=2}^n (e_o^i \cdot [\%i]) \quad \text{Gleichung 34}$$

Bezogen auf legierte Chrom-Nickel-Stähle sieht der Ansatz wie folgt aus

$$\log f_o = e_o^O \cdot [\%O] + e_o^{Cr} \cdot [\%Cr] + e_o^{Ni} \cdot [\%Ni] + e_o^{Al} \cdot [\%Al] \quad \text{Gleichung 35}$$

Er verwendet die Wechselwirkungsparameter erster Ordnung und hat den entscheidenden Nachteil, dass er nur für die Eisenecke gültig ist. Es sollten daher folgende Bedingungen eingehalten werden

$$[\%O], [\%Cr], [\%Ni], [\%Al]_{\rightarrow 0}; [\%Fe]_{\rightarrow 100}$$

In nahezu allen Veröffentlichungen, die sich mit dem Einfluss von Legierungselementen auf die Aktivität des Sauerstoffes beschäftigen, wird dieser einfache Ansatz noch bei höheren Legierungsmittelgehalten verwendet⁷⁹.

Durch Hinzufügen quadratischer Glieder ist es möglich, den Ansatz zu erweitern

$$\log f_o = e_o^O \cdot [\%O] + \sum_{i=1}^n (e_o^i \cdot [\%i]) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^i (r_i^j \cdot [\%i] \cdot [\%j]) \quad \text{Gleichung 36}$$

Das führt zu einer Berücksichtigung der Wechselwirkungen zweiter Ordnung. Bezogen auf die Eisen-Chrom-Nickel-Schmelze ergibt sich dann folgender Ansatz

$$\log f_o = e_o^O \cdot [\%O] + e_o^{Cr} \cdot [\%Cr] + r_o^{Cr} \cdot [\%Cr]^2 + e_o^{Ni} \cdot [\%Ni] + r_o^{Ni} [\%Ni]^2 \quad \text{Gleichung 37}$$

Da die Größe f_o bei höheren Gehalten nicht mehr linear mit der Konzentration variiert, erfolgt durch den Einsatz von Wechselwirkungsparametern n-ter Ordnung⁸⁰ eine Angleichung. Der Einsatz der Wechselwirkungsparameter der zweiten Ordnung erhöht zwar die Genauigkeit der Berechnung, aber diese Parameter sind nur begrenzt

verfügbar. Durch das Quadrieren erhöhen sich außerdem bei ungenauer Analytik die Fehler deutlich.

In einem nächsten Schritt ist es möglich, die Gleichung so zu erweitern, dass auch die Wechselwirkungen der Elemente untereinander berücksichtigt werden können

$$\log f_o = e_o^O \cdot [\%O] + e_o^{Cr} \cdot [\%Cr] + r_o^{Cr} \cdot [\%Cr]^2 + e_o^{Ni} \cdot [\%Ni] + r_o^{Ni} [\%Ni]^2 + e_o^{CrNi} \cdot [\%Cr] \cdot [\%Ni] + \dots$$

Gleichung 38

Dem Ansatz wurde noch der Wechselwirkungsparameter e_o^{CrNi} hinzugefügt. Diese Berücksichtigung führt zu einer weiter verbesserten Beschreibung des Systems.

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind im Anhang in den **Abbildungen 58 bis 61** dargestellt. Der Korrekturfaktor kann für alle Chrom-Nickel-Stähle in Abhängigkeit von der Temperatur abgelesen werden.

Mittels des Ansatzes von Wagner ist es möglich, den Korrekturfaktor f_o sehr schnell und ohne großen rechnerischen Aufwand zu ermitteln. Mit zunehmendem Legierungsmittelanteil über > 5 % erhöht sich aber der Fehler, sodass eine Anwendung nur im Bereich der niedrig legierten Stähle erfolgen sollte.

9.3 Modell nach T. Laag, J. Ohser und D. Janke

Dieser Formalismus wurde am Institut für Eisen- und Stahltechnologie in Freiberg entwickelt und basiert auf der Reihenentwicklung nach C. Wagner. Die Besonderheit ist, dass er Wechselwirkungsparameter verwendet, die auch die Löslichkeit des Eisens in der Schmelze berücksichtigen

$$\begin{aligned} \log f_O = & e_O^{Fe,O} \cdot [\%Fe] \cdot [\%O] + e_O^{Ni,O} \cdot [\%Ni] \cdot [\%O] + e_O^{Cr,O} \cdot [\%Cr] \cdot [\%O] \\ & + e_O^{Fe,Ni} \cdot [\%Fe] \cdot [\%Ni] + e_O^{Ni^p,Cr^p} \cdot ([\%Ni] \cdot [\%Cr])^p + e_O^{Cr,Fe} \cdot [\%Cr] \cdot [\%Fe] \\ & + e_O^{Fe,Ni,Ni} \cdot [\%Fe] \cdot [\%Ni]^2 + e_O^{Cr,Fe,Fe} \cdot [\%Cr] \cdot [\%Fe]^2 + e_O^{Fe,Ni,Cr} \cdot [\%Fe] \cdot [\%Ni] \cdot [\%Cr] \end{aligned} \quad \text{Gleichung 39}$$

Dieser Ansatz kann mit der Annahme, dass der Sauerstoff verdünnt in der Schmelze vorliegt, über den gesamten Konzentrationsbereich angewendet werden. Für den Fall $[\%Fe]_{\rightarrow 1}$ vereinfacht er sich zu **Gleichung 26**. Für die Berechnungen wurden folgende thermo-chemische Daten⁸¹ verwendet

Tabelle 3: Datenmaterial

$e_O^{Fe,O}$	$\frac{1.148561 \cdot 10^4}{T} - 1.249681 \cdot 10^1 + 3.396752 \cdot 10^{-3} \cdot T$
$e_O^{Ni,O}$	$\frac{1.926944 \cdot 10^3}{T} - 1.115367$
$e_O^{Cr,O}$	$\frac{-1.234018 \cdot 10^5}{T} + 1.332097 \cdot 10^2 - 3.594050 \cdot 10^{-2} \cdot T$
$e_O^{Fe,Ni}$	$3.551337 \cdot 10^{-4}$
$e_O^{Ni^p,Cr^p}$	$\frac{3.718189 \cdot 10^3}{T} - 4.136348 + 1.137653 \cdot 10^{-3} \cdot T, p = 0.616$
$e_O^{Cr,Fe}$	$\frac{1.400898 \cdot 10^{-3}}{T} - 1.508869 + 4.056921 \cdot 10^{-4} \cdot T$
$e_O^{Fe,Ni,Ni}$	$-6.285397 \cdot 10^{-6}$
$e_O^{Cr,Fe,Fe}$	$\frac{-2.042123 \cdot 10^1}{T} + 2.192512 \cdot 10^{-2} - 5.879984 \cdot 10^{-6} \cdot T$
$e_O^{Fe,Cr,Ni}$	$1.946290 \cdot 10^{-5}$

Der Vorteil des Ansatzes liegt in der schnellen und einfachen Umsetzung in die verschiedensten Programmiersprachen. Er bietet weiter die Möglichkeit, den Temperatureinfluss genau zu beschreiben und ist für das gesamte System gültig. Nachteilig ist, dass er nur für Chrom-Nickel-Stähle anzuwenden ist. Da die Desoxidationselemente in diesem Fall nicht berücksichtigt werden, ist eine Anwendung nur bei geringen Gehalten an Aluminium ($< 0,025\%$) möglich. Dieser Formalismus ist für hochlegierte Eisen-Chrom-Nickel-Schmelzen zu verwenden.

Im Anhang in den **Abbildungen 47 bis 54** befinden sich die errechneten Werte für den Korrekturfaktor f_O .

9.4 Epsilon-Formalismus nach Z.T. Ma und D. Janke

Dieser Ansatz^{82,83} basiert auf den Grundlagen von Pelton und Bale (Kapitel 9.1). Er wurde am Institut für Eisen- und Stahltechnologie von Z.T. Ma und D. Janke entwickelt und eignet sich sowohl für die Umrechnung von unlegierten als auch von hochlegierten Stählen. Er basiert auf einer unendlichen Reihe und enthält zwei Berechnungsschritte. Zunächst erfolgt die Berechnung der Aktivität des Lösungsmittels. Im zweiten Schritt folgt dann die Berechnung des in der Schmelze gelösten Elementes i. Dieser Ansatz wurde speziell für Multikomponentensysteme entwickelt und wird auch für die Prognose der zu erwartenden Sauerstoffgehalte in Eisenschmelzen verwendet

$$a_1 = \frac{\Delta^E G}{RT} - \frac{1}{RT} \sum_{i=2}^m x_i \frac{\partial \Delta^E G}{\partial x_i} \quad \text{Gleichung 40}$$

$$= \sum_{i=2}^m \varepsilon_i^j [x_i + \ln(1-x_i)] - \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \varepsilon_j^k x_j x_k \left(1 + \frac{\ln(1-x_j)}{x_j} + \frac{\ln(1-x_k)}{x_k}\right) + \sum_{i=2}^m \sum_{k=2, k \neq i}^m \varepsilon_i^k x_i x_k \left(1 + \frac{\ln(1-x_k)}{x_k} - \frac{1}{1-x_i}\right) \\ + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^{m-1} \sum_{k=j+1}^m \varepsilon_j^k x_j^2 x_k^2 \left(\frac{1}{1-x_j} + \frac{1}{1-x_k} - 1\right) - \sum_{i=2}^m \sum_{k=2, k \neq i}^m \varepsilon_i^k x_i^2 x_k^2 \left(\frac{1}{1-x_i} + \frac{1}{1-x_k} + \frac{x_i}{2(1-x_i)^2} - 1\right) \quad \text{Gleichung 41}$$

Wenn die Komponente i gelöst vorliegt, gilt

$$a_i = \ln a_1 + \frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta^E G}{\partial x_i} \quad \text{Gleichung 42}$$

$$= \ln a_1 + \ln a_i^o - \varepsilon_i^j \ln(1-x_i) - \sum_{k=2, k \neq i}^m \varepsilon_i^k x_k \left[1 + \frac{\ln(1-x_k)}{x_k} - \frac{1}{1-x_i}\right] + \sum_{k=2, k \neq i}^m \varepsilon_i^k x_k^2 x_i \left(\frac{1}{1-x_i} + \frac{1}{1-x_k} + \frac{x_i}{2(1-x_i)^2} - 1\right)$$

Am Beispiel dieses Formalismus soll der Aufbau einer Auswerteeinheit für mit Aluminium desoxidierte Chrom-Nickel-Stähle gezeigt werden.

Als erstes erfolgt die Eingabe der Massengehalte in Prozent und deren Umrechnung in die Molzahl.

Der nächste Schritt beinhaltet die Umrechnung der Wechselwirkungsparameter auf der Basis von Massengehalten in die Wechselwirkungsparameter auf der Basis der molaren Anteile

$$\varepsilon_i^j = (M_j \cdot \frac{(230 \cdot e_i^j - 1)}{M_1}) + 1 \quad \text{Gleichung 43}$$

$$\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i \quad \text{Gleichung 44}$$

Der eigentliche Berechnungsteil gliedert sich in zwei Teilbereiche. Zunächst erfolgt die Berechnung der Aktivität des Lösungsmittels x_1 (hier des Eisens), anschließend die der Aktivität der in der Schmelze gelösten Elemente i.

Teilbereich 1: Berechnung der Aktivität des Lösungsmittels M_1 in 5 Schritten

Schritt 1-1: Berücksichtigung der Eigenwechselwirkungen

$$a_1 = \varepsilon_2^2 \cdot (x_2 + \ln(1-x_2)) + \varepsilon_3^3 \cdot (x_3 + \ln(1-x_3)) + \varepsilon_4^4 \cdot (x_4 + \ln(1-x_4)) + \varepsilon_5^5 \cdot (x_5 + \ln(1-x_5))$$

Gleichung 45

Schritt 1-2: ab hier Berücksichtigung der Wechselwirkungen untereinander

$$b_1 = \varepsilon_2^3 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_2)}{x_2} + \frac{\ln(1-x_3)}{x_3}\right) + \varepsilon_2^4 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_2)}{x_2} + \frac{\ln(1-x_4)}{x_4}\right) + \varepsilon_2^5 \cdot x_2 \cdot x_5 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_2)}{x_2} + \frac{\ln(1-x_5)}{x_5}\right) + \varepsilon_3^4 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_3)}{x_3} + \frac{\ln(1-x_4)}{x_4}\right) + \varepsilon_3^5 \cdot x_3 \cdot x_5 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_3)}{x_3} + \frac{\ln(1-x_5)}{x_5}\right) + \varepsilon_4^5 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_4)}{x_4} + \frac{\ln(1-x_5)}{x_5}\right)$$

Gleichung 46

Schritt 1-3:

$$c_1 = \varepsilon_2^3 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_3)}{x_3}\right) - \frac{1}{(1-x_2)} \right) + \varepsilon_2^4 \cdot x_2 \cdot x_4 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_4)}{x_4}\right) - \frac{1}{(1-x_2)} \right) + \varepsilon_2^5 \cdot x_2 \cdot x_5 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_5)}{x_5}\right) - \frac{1}{(1-x_2)} \right) + \varepsilon_3^2 \cdot x_3 \cdot x_2 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_2)}{x_2}\right) - \frac{1}{(1-x_3)} \right) + \varepsilon_3^4 \cdot x_3 \cdot x_4 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_4)}{x_4}\right) - \frac{1}{(1-x_3)} \right) + \varepsilon_3^5 \cdot x_3 \cdot x_5 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_5)}{x_5}\right) - \frac{1}{(1-x_3)} \right) + \varepsilon_4^2 \cdot x_4 \cdot x_2 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_2)}{x_2}\right) - \frac{1}{(1-x_4)} \right) + \varepsilon_4^3 \cdot x_4 \cdot x_3 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_3)}{x_3}\right) - \frac{1}{(1-x_4)} \right) + \varepsilon_4^5 \cdot x_4 \cdot x_5 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_5)}{x_5}\right) - \frac{1}{(1-x_4)} \right) + \varepsilon_5^2 \cdot x_5 \cdot x_2 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_2)}{x_2}\right) - \frac{1}{(1-x_5)} \right) + \varepsilon_5^3 \cdot x_5 \cdot x_3 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_3)}{x_3}\right) - \frac{1}{(1-x_5)} \right) + \varepsilon_5^4 \cdot x_5 \cdot x_4 \cdot \left(\left(1 + \frac{\ln(1-x_4)}{x_4}\right) - \frac{1}{(1-x_5)} \right)$$

Gleichung 47

Schritt 1-4:

$$\begin{aligned}
d_1 = & \varepsilon_2^3 \cdot x_2^2 \cdot x_3^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_2} + \frac{1}{1-x_3} - 1 \right) + \varepsilon_2^4 \cdot x_2^2 \cdot x_4^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_2} + \frac{1}{1-x_4} - 1 \right) \\
& + \varepsilon_2^3 \cdot x_2^2 \cdot x_5^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_2} + \frac{1}{1-x_5} - 1 \right) + \varepsilon_3^4 \cdot x_3^2 \cdot x_4^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_3} + \frac{1}{1-x_4} - 1 \right) \\
& + \varepsilon_3^5 \cdot x_3^2 \cdot x_5^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_3} + \frac{1}{1-x_5} - 1 \right) + \varepsilon_4^5 \cdot x_4^2 \cdot x_5^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_4} + \frac{1}{1-x_5} - 1 \right)
\end{aligned}$$

Gleichung 48

Schritt 1-5:

$$\begin{aligned}
e_1 = & \varepsilon_2^3 \cdot x_2^2 \cdot x_3^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_2} + \frac{1}{1-x_3} - \frac{x_2}{2 \cdot (1-x_2)^2 - 1} \right) + \varepsilon_2^4 \cdot x_2^2 \cdot x_4^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_2} + \frac{1}{1-x_4} - \frac{x_2}{2 \cdot (1-x_2)^2 - 1} \right) \\
& + \varepsilon_2^5 \cdot x_2^2 \cdot x_5^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_2} + \frac{1}{1-x_5} - \frac{x_2}{2 \cdot (1-x_2)^2 - 1} \right) + \varepsilon_3^2 \cdot x_3^2 \cdot x_2^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_3} + \frac{1}{1-x_2} - \frac{x_3}{2 \cdot (1-x_3)^2 - 1} \right) \\
& + \varepsilon_3^4 \cdot x_3^2 \cdot x_4^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_3} + \frac{1}{1-x_4} - \frac{x_3}{2 \cdot (1-x_3)^2 - 1} \right) + \varepsilon_3^5 \cdot x_3^2 \cdot x_5^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_3} + \frac{1}{1-x_5} - \frac{x_3}{2 \cdot (1-x_3)^2 - 1} \right) \\
& + \varepsilon_4^2 \cdot x_4^2 \cdot x_2^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_4} + \frac{1}{1-x_2} - \frac{x_4}{2 \cdot (1-x_4)^2 - 1} \right) + \varepsilon_4^3 \cdot x_4^2 \cdot x_3^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_4} + \frac{1}{1-x_3} - \frac{x_4}{2 \cdot (1-x_4)^2 - 1} \right) \\
& + \varepsilon_4^5 \cdot x_4^2 \cdot x_5^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_4} + \frac{1}{1-x_5} - \frac{x_4}{2 \cdot (1-x_4)^2 - 1} \right) + \varepsilon_5^2 \cdot x_5^2 \cdot x_2^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_5} + \frac{1}{1-x_2} - \frac{x_5}{2 \cdot (1-x_5)^2 - 1} \right) \\
& + \varepsilon_5^3 \cdot x_5^2 \cdot x_3^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_5} + \frac{1}{1-x_3} - \frac{x_5}{2 \cdot (1-x_5)^2 - 1} \right) + \varepsilon_5^4 \cdot x_5^2 \cdot x_4^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_5} + \frac{1}{1-x_4} - \frac{x_5}{2 \cdot (1-x_5)^2 - 1} \right)
\end{aligned}$$

Gleichung 49

Aus den 5 Gleichungen kann die Aktivität des Lösungsmittels wie folgt zusammengesetzt werden

$$\gamma_{Fe} = a_1 - b_1 + c_1 + 0,5 \cdot d_1 - e_1$$

Gleichung 50

$$a_{Fe} = \exp(\gamma_{Fe}) \cdot x_{Fe}$$

Gleichung 51

Im Teilbereich 2 erfolgt die Berechnung der Aktivität des gelösten Elementes i, hier für den Sauerstoff i=5. Es kann aber auch die Aktivität für alle anderen in der Schmelze gelöst vorliegenden Elemente bestimmt werden.

Schritt 2-1:

$$\begin{aligned}
a_{2-5} = & \varepsilon_5^2 \cdot x_2 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_2)}{x_2} - \frac{1}{1-x_5} \right) + \varepsilon_5^3 \cdot x_3 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_3)}{x_3} - \frac{1}{1-x_5} \right) \\
& + \varepsilon_5^4 \cdot x_4 \cdot \left(1 + \frac{\ln(1-x_4)}{x_4} - \frac{1}{1-x_5} \right)
\end{aligned}$$

Gleichung 52

Schritt 2-2:

$$\begin{aligned}
 b_{2-5} = & \varepsilon_5^2 \cdot x_5^2 \cdot x_2^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_5} + \frac{1}{1-x_2} + \frac{x_5}{2 \cdot (1-2 \cdot x_5)^2} - 1 \right) \\
 & + \varepsilon_5^3 \cdot x_5^2 \cdot x_3^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_5} + \frac{1}{1-x_3} + \frac{x_5}{2 \cdot (1-2 \cdot x_5)^2} - 1 \right) \\
 & + \varepsilon_5^4 \cdot x_5^2 \cdot x_4^2 \cdot \left(\frac{1}{1-x_5} + \frac{1}{1-x_4} + \frac{x_5}{2 \cdot (1-2 \cdot x_5)^2} - 1 \right)
 \end{aligned}$$

Gleichung 53

Schritt 2-3: Berücksichtigung der Eigenwechselwirkung

$$c_{2-5} = \varepsilon_5^5 \cdot \ln(1-x_5)$$

Gleichung 54

Zusammensetzen des Teilbereiches 2 mit dem Teilbereich 1 ergibt den Korrekturfaktor

$$\ln f_O = \gamma_{Fe} - c_{2-5} - a_{2-5} + b_{2-5}$$

Gleichung 55

Die Ergebnisse der Berechnung des Korrekturfaktors f_O befinden sich im Anhang in den **Abbildungen 53 bis 56**.

Dieser Formalismus dient als Berechnungsgrundlage für die Auswertung der experimentellen Messungen und wurde auch für die Berechnung des für die Desoxidation notwendigen Aluminiumgehalts und für das Programm zur Vorausberechnung des Sauerstoffgehalts verwendet.

Wie schon aus den Grundlagen der Berechnung ersichtlich wurde, kann der Formalismus einen weiten Bereich der Gehalte abdecken. Allerdings sind die Grenzen bei einem Chromgehalt von 20 % und einem Aluminiumgehalt von 1 % erreicht. Damit deckt der Formalismus aber die wesentlichen legierten Chrom-Nickel-Stähle ab.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass er für alle chemischen Elemente angepasst werden kann und die Beziehungen der Elemente untereinander berücksichtigt.

9.5 Bewertung der Rechenmodelle

Im Vorhergehenden wurde nach den allgemeinen Grundlagen der Thermodynamik schrittweise ein Konzept entwickelt, welches es ermöglicht, ausgehend von dem EMK-Signal die Sauerstoffaktivität für alle gängigen Sondentypen zu ermitteln. Für den Einsatz von EMK-Sonden in legierten Stahlschmelzen erfolgt aus einer Vielzahl von Modellen die Auswahl dreier Formalismen

- Das Modell von C. Wagner ist vor allem geeignet, das Verhalten von niedrig und normal desoxidierten Multikomponenten-Stahlschmelzen mit ausreichender Genauigkeit bis zu einem Legierungsmittelanteil von 5 % zu beschreiben. Die Grenzen der Anwendbarkeit sind in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung zu sehen. Vorteile sind die sehr einfache und schnelle Handhabung, das umfangreiche thermodynamische Datenmaterial sowie die große Popularität.
- Basierend auf den Grundlagen von Wagner wurde von T. Laag, J. Ohser und D. Janke ein Modell entwickelt, dass seine Gültigkeit selbst bei hohen Gehalten für Chrom-Nickel-Stähle beibehält. Aufgrund des zuverlässigen temperaturabhängigen thermodynamischen Datenmaterials ist der Formalismus für Chrom-Nickel-Schmelzen auch mit mehr als 20 % Chrom zu empfehlen. Wegen der fehlenden Berücksichtigung der Desoxidationselemente sollte z.B. der in der Schmelze gelöst vorliegende Aluminiumgehalt aber 0,025 % nicht überschreiten.
- Der von Z.T. Ma und D. Janke entwickelte Epsilon-Formalismus ist sehr gut geeignet, das Verhalten von Multikomponenten-Schmelzen bei 1500 bis 1600°C zu beschreiben. Da der Formalismus mit den bekannten Wechselwirkungsparametern erster Ordnung arbeitet, sind die Grenzen bei einem Chromgehalt von 20 % und bei einem Nickelgehalt von 30 % zu sehen. In den Versuchen konnte dieser Formalismus erfolgreich eingesetzt werden. Nachteilig ist der hohe Rechenaufwand bei mehr als 5 Elementen, der den Einsatz von sehr schnellen Rechnern mit großem Arbeitsspeicher notwendig macht.

10 Bestimmung des Sauerstoffgehalts

Ziel dieser Auswerteeinheit ist es, aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Schmelze eine Vorhersage über den zu erwartenden Sauerstoffgehalt unter definierten Gleichgewichtsbedingungen zu erhalten.

Das Programm ermöglicht die Berechnung des Sauerstoffgehalts einer Schmelze im Gleichgewichtszustand. Die berechneten Werte können mit den aktuellen, aus der EMK-Messung gewonnenen Daten verglichen werden, um dann Rückschlüsse auf den weiteren Ablauf der Desoxidation bzw. den Versuchsablauf zu ziehen.

Während der eigenen Versuchsserien wurde das Programm aber auch dazu verwendet, die Funktionsweise der Sonden im Vakuum-Induktionsofen zu überprüfen, um experimentelle Ergebnisse anderer Veröffentlichungen kritisch beurteilen zu können.

Die errechneten Werte liegen in der Regel unter den tatsächlich in der Schmelze gelösten Sauerstoffgehalten. Zum einen kann das Programm nur den Gleichgewichtszustand berechnen, zum anderen ist in vielen Veröffentlichungen nicht der in der Schmelze gelöst vorliegende Sauerstoffgehalt, sondern der Gesamtgehalt angegeben.

Abbildung 32: Berechnung des Sauerstoffgehalts

Angewandt wurde der schon detailliert beschriebene Epsilon-Formalismus⁸⁴ nach Z.T. Ma und D. Janke. Er wurde in die Programmiersprache Borland Delphi 4.0 Objekt Pascal^{85,86} übertragen. Das vollständige Skript befindet sich im **Anhang 4**.

Die **Abbildung 32** zeigt die Bedienungsoberfläche des Programms. Wie dem Skript zu entnehmen ist, funktioniert die Vorausberechnung folgendermaßen

- Eingabe der chemischen Zusammensetzung in diesem Beispiel mit 11 Legierungs- und Desoxidationselementen
- Umrechnen der bekannten Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung nach Wagner in die für den Epsilon-Formalismus notwendigen molaren Größen
- In einer Schleife wird der noch unbekannte gelöste Sauerstoff unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung so lange variiert, bis sich ein Gleichgewicht mit $K_{Al_2O_3} = \frac{47700}{T} - 12,32$ eingestellt hat
- Graphische Auswertung auf dem Monitor und dem Drucker; in der **Abbildung 33** ist die Vorausberechnung für die in dem Versuchsprogramm verwendeten Stähle dargestellt

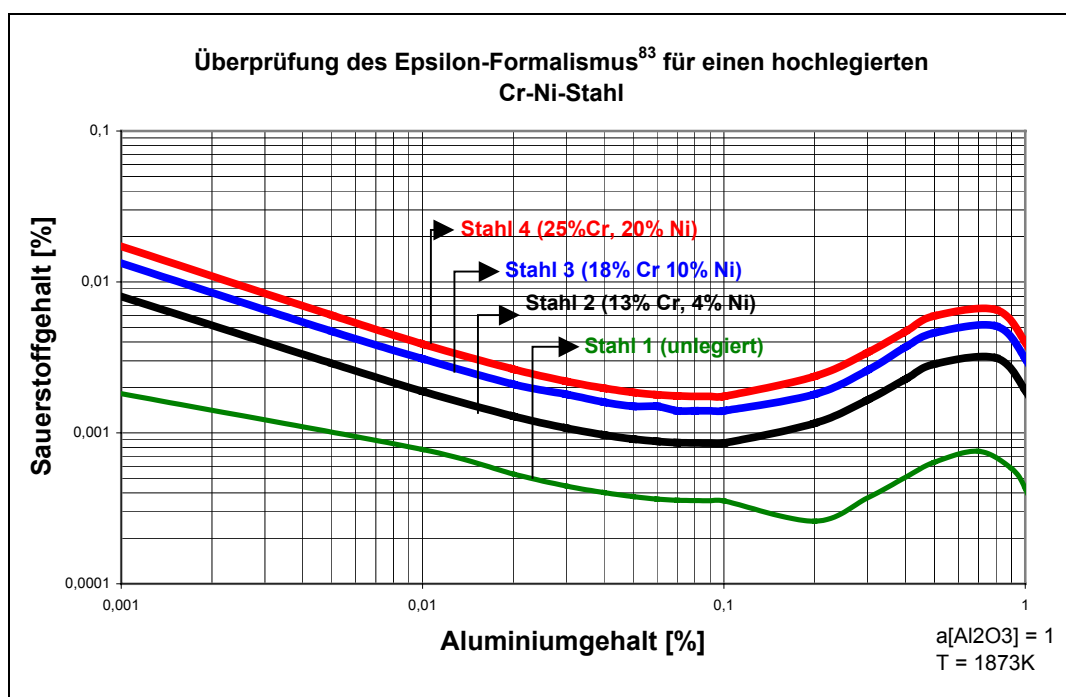


Abbildung 33: Vorausberechnung der im Versuchsprogramm verwendeten Stähle

Anhand der Abbildung 33 ist auch gut zu erkennen, wie sehr es notwendig ist, bei den Berechnungen den Korrekturfaktor f_O zu berücksichtigen. Der Sauerstoffgehalt einer legierten Schmelze kann bei gleichem Aluminiumgehalt bis zu 10 mal höher liegen als in einer unlegierten Schmelze.

Bei den Abbildungen muss beachtet werden, dass es sich um auf der Basis der Wechselwirkungsparameter berechnete Gehalte handelt, die mit zunehmendem

Legierungsmittelanteil zu fehlerhaften Werten tendieren. Zudem wird die Aktivität des Al_2O_3 bei sehr hohen Legierungsmittelanteilen kleiner 1.

Die Anwendungsgrenze des Epsilon-Formalismus nach Z.T. Ma und D. Janke wird für Chromgehalte bei 25 % angenommen, bei höheren Gehalten muss mit deutlichen Abweichungen zu den realen Werten gerechnet werden.

Mit Zunahme des Chromgehalts (**Abbildung 34**) steigt auch die Löslichkeit des Sauerstoffs in diesen Stahllegierungen. Umgekehrt verhält es sich mit dem Nickel, wenn auch in einer viel schwächeren Form.

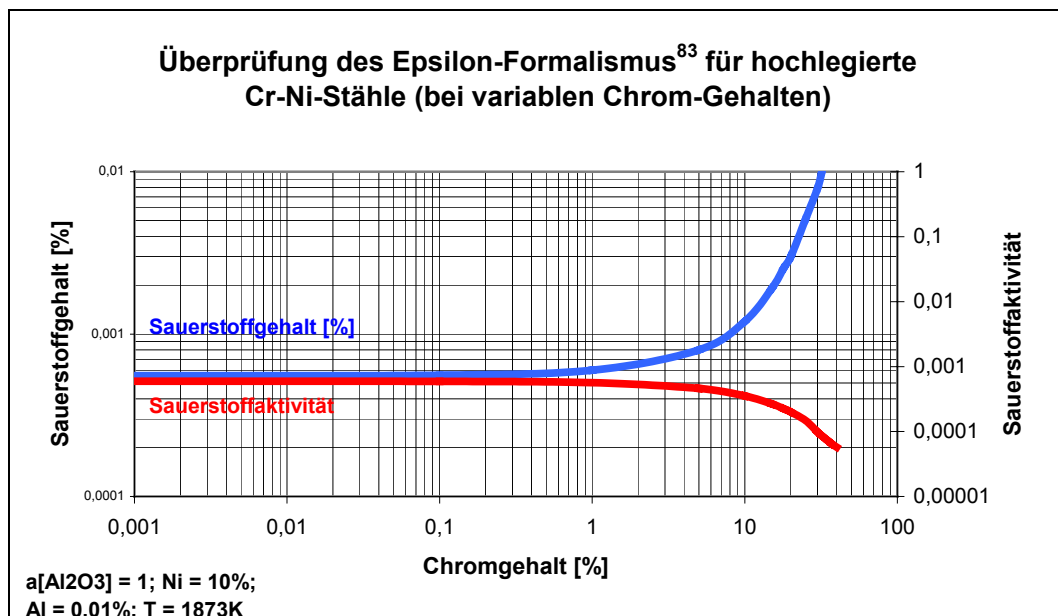


Abbildung 34: Vorausberechneter Sauerstoffgehalt bei variablen Chromgehalten

11 Aluminium - Desoxidation von legierten Stahlschmelzen

Neben der Bestimmung des gelösten Sauerstoffgehalts in der Stahlschmelze durch die EMK-Messung ist es notwendig, Aussagen über weitere Desoxidationsschritte zu machen, um die Zielvorgaben hinsichtlich der Anforderungen an das Produkt Stahl genauestens erfüllen zu können. In der betrieblichen Praxis der Stahlgießereien ist es auch heute noch üblich, die Desoxidation nach festen Vorgaben durchzuführen. Das kann in vielen Fällen dazu führen, dass aufgrund der Erfahrung des Stahlwerkers die richtigen Werte eingestellt werden. Häufig wird es aber geschehen, dass falsche Mengen an Desoxidationsmitteln zugegeben werden.

Die Desoxidationswirkung von sauerstoffaffinen Elementen ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen gewesen. Dabei gilt das Aluminium als eines der wirkungsvollsten und zugleich meistverwendeten Desoxidationsmittel bei der Stahlerzeugung. Eine gängige Praxis ist es, in Gießereien mit Induktionsöfen den Schrott zusammen mit Aluminium einzuschmelzen und kurz vor dem Abstich eine Feindesoxidation durchzuführen.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie es möglich sein könnte, direkt aus der EMK-Messung den Gehalt an gelöstem Aluminium in der Stahlschmelze zu ermitteln und daraus Rückschlüsse auf den weiteren Desoxidationsvorgang zu ziehen. Die Gleichungen können für alle anderen chemischen Elemente verwendet werden.

Für die Desoxidation mit Aluminium gilt die Reaktionsgleichung



Die Gleichgewichtskonstante der Desoxidation definiert sich nach **Gleichung 57** und wird im Allgemeinen aus den Gehalten an Gesamtsauerstoff und gelöstem Aluminium unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsparameter berechnet⁶

$$K_{Al_2O_3} = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3} \quad \text{Gleichung 57}$$

Die Aluminiumaktivität a_{Al} ergibt sich aus der Umstellung der **Gleichung 57**

$$a_{Al} = \sqrt{\frac{a_{Al_2O_3}}{K_{Al_2O_3} \cdot a_O^3}} \quad \text{Gleichung 58}$$

Die Sauerstoffaktivität a_O kann, wie schon beschrieben, direkt aus der EMK-Messgröße abgeleitet werden.

Da bei Stählen mit $> 1 \%$ Legierungsmittelanteil die Wechselwirkungen der Elemente untereinander nicht mehr vernachlässigt werden können, werden diese nach bekanntem Ansatz z.B. für Al wie folgt berücksichtigt

$$a_{Al} = f_{Al} \cdot [\%Al] \quad \text{Gleichung 59}$$

Durch Umstellung der Gleichung erhält man

$$[\%Al] = \frac{a_{Al}}{f_{Al}} \quad \text{Gleichung 60}$$

Durch Einsetzen ergibt sich aus den **Gleichungen 58** und **60** für den Aluminiumgehalt in der Stahlschmelze

$$[\%Al] = \frac{1}{f_{Al}} \cdot \sqrt{\frac{a_{Al_2O_3}}{K_{Al_2O_3} \cdot a_{O(EMK)}^3}} \quad \text{Gleichung 61}$$

Für die Berechnung des Korrekturfaktors f_{Al} stehen eine Reihe von bekannten Modellen zur Verfügung. Je nach Rechentechnik und geforderter Schnelligkeit der Auswertung können sowohl das Modell von C. Wagner für Wechselwirkungsparameter erster Ordnung als auch komplexere Modelle wie der Epsilon-Formalismus nach Z.T. Ma und D. Janke Verwendung finden.

Ausgehend vom Wagner-Formalismus würde sich für die Berechnung des Korrekturfaktors für das Aluminium im einfachsten Fall folgende Gleichung ergeben¹³⁰

$$\log f_{Al} = e_{Al}^{Al} \cdot [\%Al] + e_{Al}^O \cdot [\%O] + e_{Al}^{Cr} \cdot [\%Cr] + e_{Al}^{Ni} \cdot [\%Ni] + \dots \quad \text{Gleichung 62}$$

Die Gleichgewichtswerte $K_{Al_2O_3}$ sowie die Wechselwirkungsparameter erster Ordnung können aus den **Tabellen 4** bis **8** entnommen werden. Die zum Teil großen Abweichungen der Werte sind vor allem auf unterschiedliche Versuchsbedingungen zurückzuführen; genauso existieren in der Literatur viele Angaben bezüglich der Wechselwirkungsparameter für das Aluminium. Diese Unterschiede resultieren neben den verschiedenen Versuchsbedingungen, aber auch aus den Schwierigkeiten bei der

Probennahme und der anschließenden Analyse. Durch unsachgemäße Probennahme können oxidische Einschlüsse in die Probe gelangen, die sich negativ auf das Ergebnis auswirken, da meist der Gesamtsauerstoff und nicht nur der gelöste Sauerstoff analysiert wird.

Es wurden folgende Annahmen getroffen und über die Gleichgewichtsberechnung bestätigt: Aktivität $a_{Al_2O_3} = 1$ und Wechselwirkungsparameter $e_{Al}^{Al} \cdot [\%Al] = 0$.

Da für die Berechnung nur die Hauptlegierungsmittelanteile Chrom und Nickel relevant sind, werden die „Nebenelemente“ hier vernachlässigt.

In der Praxis ist es eventuell erforderlich, eine Anpassung an die betrieblichen Gegebenheiten durchzuführen, da die oben getroffenen Annahmen für den Fall des Vakuum-Induktionsofens aufgestellt worden sind.

Tabelle 4: Gleichgewichtswerte $K_{Al_2O_3}$

$\lg K_{Al_2O_3}$	$\frac{1}{K_{Al_2O_3}} (1600^\circ C)$	% Al	Bestimmungsmethode	Autor	Jahr
$\frac{64000}{T} - 20,48$	$2,04 \cdot 10^{-14}$	<0.1	H ₂ O-H ₂ Gleichgewicht	Chipman	1953
$\frac{60300}{T} - 18,6$	$2,54 \cdot 10^{-14}$	<1.0	H ₂ O-H ₂ Gleichgewicht	McLean	1956
$\frac{64290}{T} - 20,56$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	-	Berechnet	Buzek	1969
$\frac{62780}{T} - 20,17$	$5,62 \cdot 10^{-14}$	<0,9	EMK	Fruehan	1970
$\frac{64000}{T} - 20,57$	$2,51 \cdot 10^{-14}$	<3	Metall-Schlacke-Gleichgewicht	Rohde	1971
$\frac{62680}{T} - 20,54$	$2,41 \cdot 10^{-14}$	<1,3	EMK	Janke	1976
$\frac{67260}{T} - 22,42$	$3,23 \cdot 10^{-14}$	<1,0	EMK	Janke ⁴²	-
$\frac{45500}{T} - 11,55$	$1,81 \cdot 10^{-13}$	<0,1		87	
$\frac{64900}{T} - 20,63$	$9,54 \cdot 10^{-15}$	<0,01		Chipman	
$\frac{47700}{T} - 12,32$	$7,12 \cdot 10^{-14}$		Regressionsanalyse	88	
$\frac{63020}{T} + 20,41$	$5,80 \cdot 10^{-14}$			89	

Tabelle 5: Gleichgewichtswerte K_{SiO_2}

$\lg K_{SiO_2}$	$\frac{1}{K_{SiO_2}}(1600^\circ C)$	% Si	Bestimmungsmethode	Autor	Jahr
$\frac{27840}{T} - 10,21$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	<5	EMK	Janke ⁴²	-
$\frac{32000}{T} - 12,29$	$1,60 \cdot 10^{-5}$	<5	H ₂ O-H ₂ Gleichgewicht	Chipman	1952
$\frac{30080}{T} - 11,45$	$2,45 \cdot 10^{-5}$	<3	H ₂ O-H ₂ Gleichgewicht	Frohberg	1960
$\frac{30720}{T} - 11,76$	$2,28 \cdot 10^{-5}$	<3	H ₂ O-H ₂ Gleichgewicht	Matoba	1961
$\frac{29700}{T} - 11,24$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	<1	H ₂ O-H ₂ Gleichgewicht	Chipman	1961
$\frac{27860}{T} - 10,28$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	<2	H ₂ O-H ₂ Gleichgewicht	Narita	1969
-	$1,60 \cdot 10^{-5}$	-	EMK	Fruehan	1970
$\frac{32100}{T} - 12,65$	$3,23 \cdot 10^{-5}$	<2	EMK	Vladimirov	1973
$\frac{30510}{T} - 11,2$	$8,14 \cdot 10^{-6}$	<2		90	
$-\frac{30410}{T} + 11,59$	$2,26 \cdot 10^{-5}$	<2		89	

Tabelle 6: Gleichgewichtswerte Ti_3O_5

$\lg K_{Ti_3O_5}$	$\frac{1}{K_{Ti_3O_5}}(1600^\circ C)$	% Ti	Autor	Quelle
Ti_3O_5	$1,35 \cdot 10^{-19}$	0,001 – 0,01	Janke	58
Ti_3O_5	$2,72 \cdot 10^{-12}$	0,01 – 2,1	Janke	

Tabelle 7: Gleichgewichtswerte $K_{Y_2O_3}$

$\lg K_{Y_2O_3}$	$\frac{1}{K_{Y_2O_3}}(1600^\circ C)$	% Y	Autor	Quelle
$-\frac{36250}{T} + 6,36$	$1,014 \cdot 10^{-13}$	0,001 – 0,01	Ishii	91

Tabelle 8: Wechselwirkungsparameter e_i^j für Desoxidationselemente

e_i^j	Al	Ti	Si	C	Y	Hf	Zr	Ce	Gehalte (%)	Quelle
O	-1,0								< 2	48
	-4,09									61
	-3,90									92
	-1,15									93
	-0,96									62
	-3,8									94
		-0,40							< 1	58
		-0,40								48
		-5,0								95
		-0,6								95
		-0,80								62
		-1,12								92
			-0,13						2	47
			-0,13							48
			-0,0131							51
			-0,10						<1,5	96
				-0,40						48
				- 0,34						51
					-6,12				<0,11	
						-5,85				67
							-4,5			94
								-14		

12 EMK - Messungen in Stahlgussschmelzen

In diesem Kapitel werden die durch experimentelle Untersuchungen der Zusammenwirkung zwischen der neu konstruierten Sauerstoffmesseinrichtung und den Auswertemodellen gewonnenen Erkenntnisse ausgewertet.

Zu jedem Entwicklungsschritt der Sondenkonzepte V1-V4 wurden mindestens 8 Langzeitversuche durchgeführt, die hier aber nicht näher beschrieben werden sollen. Gleichzeitig erfolgte eine Auswertung nach den drei beschriebenen Modellen. Dabei fand eine kontinuierliche Anpassung des thermodynamischen Datenmaterials an die experimentellen Gegebenheiten statt. Von Interesse ist die letzte Versuchsreihe mit der Sondenkonstruktion V4.

Der Versuchsaufbau und die verwendeten Stähle werden in den nachfolgenden Unterkapiteln beschrieben. Die Auswahl der Stähle erfolgte in Abstimmung mit der Edelstahlgießerei Schmolz und Bickenbach in Krefeld, die diese Stähle in ihrem Standardprogramm verwendet.

12.1 Versuchsaufbau, Versuchsablauf und Messvorgang

Bis auf die Versuche zum Testen des Ableitungsverhaltens der Kombination Eisen–Molybdän im Tammannofen wurden alle Versuche im Vakuum-Induktionsofen durchgeführt. Da Aufbau und Funktionsweise sowohl des Tammannofens als auch des Vakuum-Induktionsofens in vorangegangenen Arbeiten⁴ schon detailliert beschrieben worden sind, wird an dieser Stelle nur auf die von uns durchgeführten konstruktiven Veränderungen eingegangen. Diese betreffen den Einbau der kontinuierlichen Sonde, die Messung mit den Einwegtauchsonden und die Probennahme unter Vakuum.

Für die Durchführung der Versuche im Vakuumofen wurde eine kleine Spule und ein entsprechender Tiegel mit einem Fassungsvermögen von 4 Litern (20 kg) verwendet. Als Tiegelmateriale kam ab Versuchsreihe 2 hochreine Tonerde zum Einsatz, da bei anderen Materialien wie SiO_2 die Gefahr der Abgabe von Sauerstoff aus dem Tiegelmateriale an die Schmelze bestand.

Wie der **Abbildung 35** entnommen werden kann, erfolgte der Einbau der kontinuierlichen Sauerstoffmesssonde, hier am Beispiel des Typs V-2, von oben.

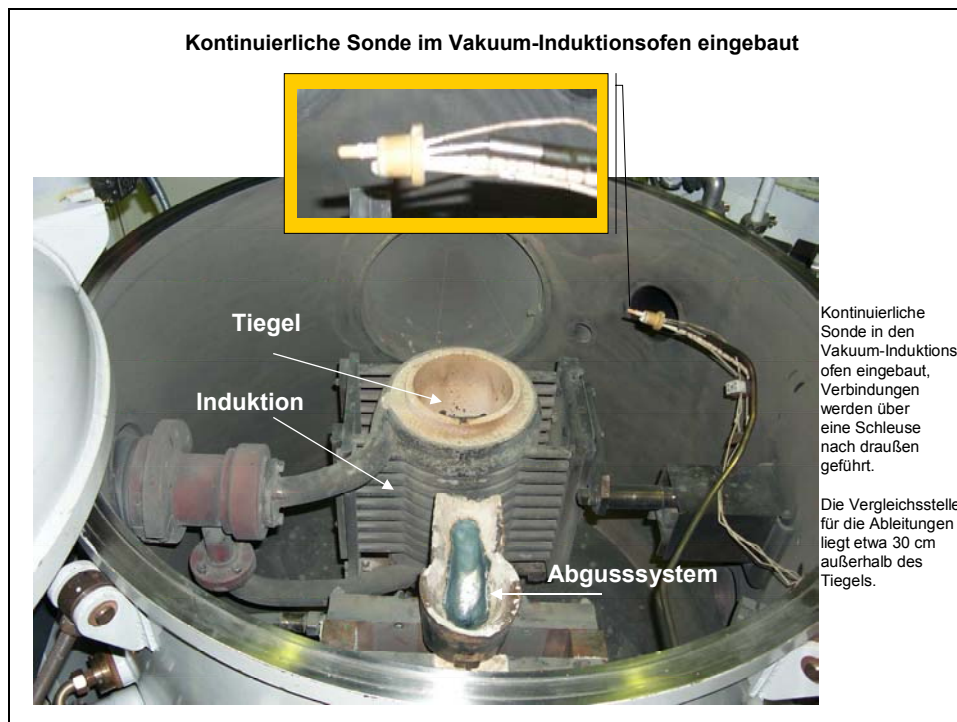


Abbildung 35: Einbau einer Sonde in den Vakuum-Induktionsofen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg

Mittels eines Hebelarms kann die Eintauchtiefe der kontinuierlichen Sonde variiert werden, sodass diese immer dem jeweiligen Füllstand der Schmelze angepasst wird. Alle Versuche wurden mit einer einheitlichen Eintauchtiefe von 25 mm vorgenommen. Die Ableitungen wurden mit feuerfesten Matten, Kaolin-Papier mit einer Wandstärke von 2 mm, isoliert.

Wie in der **Abbildung 36** gezeigt, wurden die Einwegsonden über eine Lanze von oben in die Schmelze eingeführt. Es wurde versucht, die Messungen immer auf gleicher Höhe mit der kontinuierlichen Sonde durchzuführen, um eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse zu gewährleisten.



Abbildung 36: Vorrichtung für die Handhabung der Einwegtauchsonden im Vakuum-Induktionsofen am Institut für Eisen- und Stahltechnologie Freiberg

Sowohl die Signale der kontinuierlichen Sonde als auch die der Einwegtauchsonde wurden über einen Linseis-Schreiber zur Umwandlung auf den Rechner übertragen und mittels des Software Programms Lab-View visualisiert.

Die Berechnung der Sauerstoffaktivität erfolgte unter Beachtung der folgenden Anschlusskombinationen (**Tabelle 9, Tabelle 10**).

Tabelle 9: Anschlusskombination der Versuchsreihen V1-V3 (Polung im Messkreis)

Nr.	Belegung der Anschlüsse	+ Pol	- Pol
1	Temperaturmessung der Einwegtauchsonde	-	-
2	Einwegtauchsonde	Sonde	Fe-Ableitung
3	Frei	-	-
4	Kontinuierliche Sonde	Sonde	Fe-Ableitung
5	Ableitung	Mo-Ableitung	Fe-Ableitung
6	Kontinuierliche Sonde	Sonde	Mo-Ableitung

Tabelle 10: Anschlusskombinationen der Versuchsreihe V-4 (Polung im Messkreis)

Nr.	Belegung der Anschlüsse	+ Pol	- Pol
1	Temperaturmessung der Einwegtauchsonde	-	-
2	Einwegtauchsonde	Sonde	Fe-Ableitung
3	Frei	-	-
4	Temperaturmessung der Konti-Sonde	-	-
5	Frei	-	-
6	Kontinuierliche Sonde	Sonde	Mo-Ableitung

12.2 Probennahme

Zur Überprüfung der Messwerte wurde in gleichen Abständen und nach dem Desoxidieren oder Legieren die Probenentnahme mit Vakuum-Probennehmern durchgeführt. Da es häufiger zu Abweichungen des analysierten Sauerstoffgehalts kam, wurde ab Versuchsreihe 4 immer eine doppelte Probennahme durchgeführt. Die Proben wurden in der Werkstatt präpariert und anschließend im chemisch-analytischen Labor auf den gesamten Sauerstoffgehalt und sowohl auf den gelösten als auch den gesamten Aluminiumgehalt analysiert. Eine typische Messkurve zeigt die **Abbildung 37**.

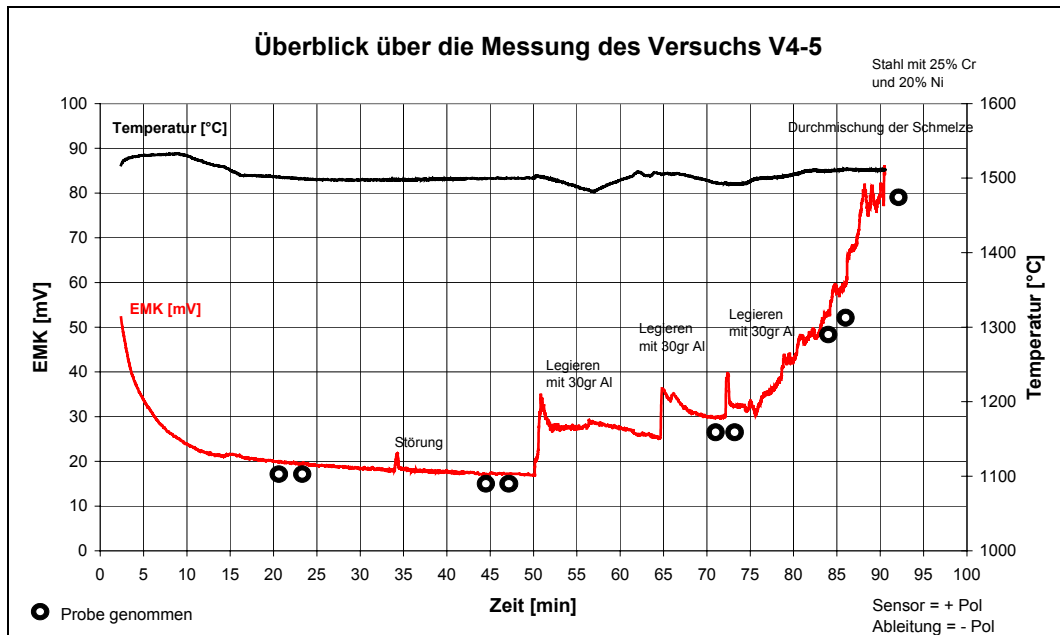


Abbildung 37: Darstellung des Messverlaufs in einer hochlegierten Schmelze

Da die Bestimmung des gelösten Sauerstoffgehalts nicht direkt möglich war, musste der Anteil des gebundenen Sauerstoffs aus dem Aluminiumoxid herausgerechnet werden, wie die **Gleichungen 63** und **64** verdeutlichen. Die Annahme, dass der Sauerstoff zum größten Teil an das Aluminium gebunden vorlag, wurde überprüft und soll nachfolgend bestätigt werden. Der Anteil des Stickstoffs und anderer oxidischer Verbindungen war vernachlässigbar gering, sodass angenommen werden kann, dass das Aluminium unter den hiesigen Versuchsbedingungen in seiner gelösten Form vorliegt.

$$[\%O]_{\text{gelöst}} = [\%O]_{\text{gesamt}} - [\%O]_{\text{gebunden}} \quad \text{Gleichung 63}$$

$$[\%Al]_{\text{gebunden}} = [\%Al]_{\text{gesamt}} - [\%Al]_{\text{gelöst}} \quad \text{Gleichung 64}$$

Proben zur Bestimmung aller Elemente wurden nur zu Versuchsanfang und -ende genommen, da sich die chemische Zusammensetzung praktisch kaum veränderte.

Weiterhin mussten Untersuchungen durchgeführt werden, die das Verhältnis zwischen dem in der Schmelze gelöst und dem gebunden vorliegenden Sauerstoff, sowie dem gelöst und gebunden vorliegenden Aluminiumgehalt klären sollten. Insgesamt wurden 120 Proben auf ihre Anteile an gelöstem und gebundenem Aluminium untersucht.

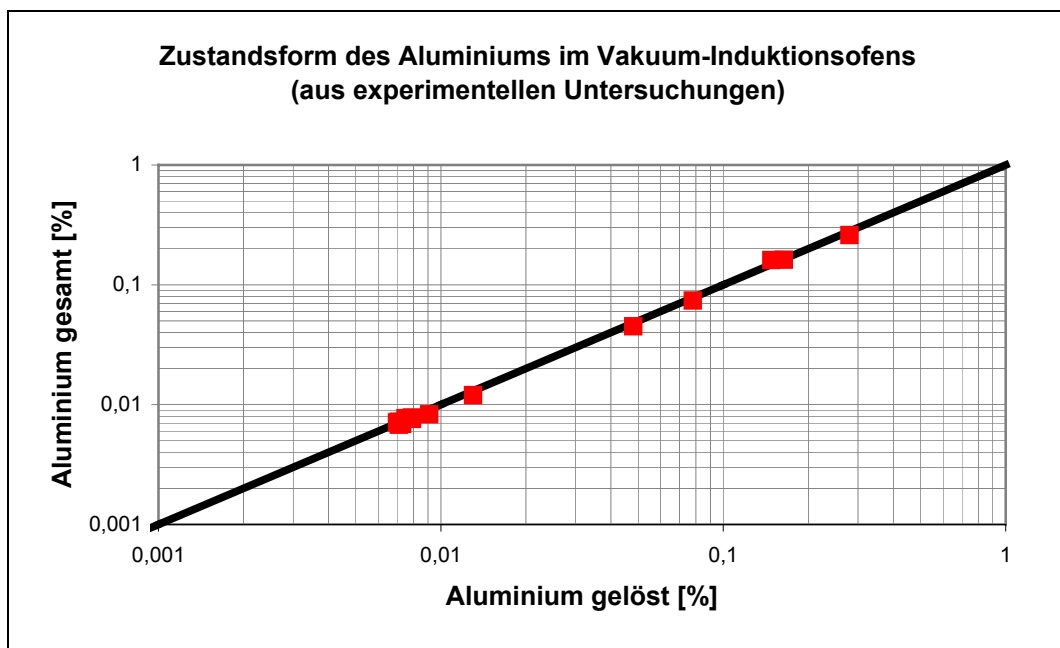


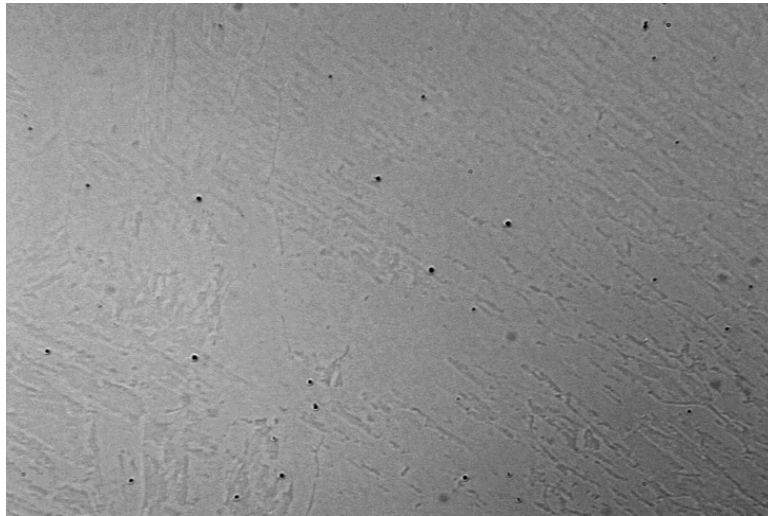
Abbildung 38: Vergleich zwischen dem gesamten Aluminium und dem in der Schmelze gelösten Aluminium in hochlegierten Chrom-Nickel-Stählen

In der **Abbildung 38** ist das Ergebnis der analytischen Auswertung der vorliegenden Zustandsform für das Aluminium abzulesen. Die Bestimmung des in der Schmelze gelöst vorliegenden Aluminiums erfolgte dabei auf nasschemischem Wege. Bei den analysierten Proben handelt es sich um Proben aus dem gesamten Versuchsprogramm, d.h. von einfach legierten bis hin zu hochlegierten Stählen mit mehr als 45 % Legierungsmittelanteil.

Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse kommt man für die Untersuchungen im Vakuum-Induktionsofen zu dem Schluss, dass das Aluminium überwiegend in seiner gelösten Form vorliegt.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden Schliffbilder angefertigt, wie die **Abbildung 39** zeigt. Darin sind die oxidischen Tonerde-Einschlüsse bei einer 500-fachen Vergrößerung dargestellt.

Oxidische Einschlüsse in einem hochlegierten Stahl mit 18%Cr und 10% Ni



Durchschnittliche Einschlussgröße: $0,4\mu\text{m}$
80% der Einschlüsse sind kleiner $0,5\mu\text{m}$

Vergrößerung 500x

Abbildung 39: Oxidische Einschlüsse in einem hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl

Die Summenhäufigkeit der Größe der Einschlüsse kann der **Abbildung 40** entnommen werden. 50 % der Einschlüsse sind kleiner als $0,4\ \mu\text{m}$ und über 80 % sind kleiner $0,6\ \mu\text{m}$.

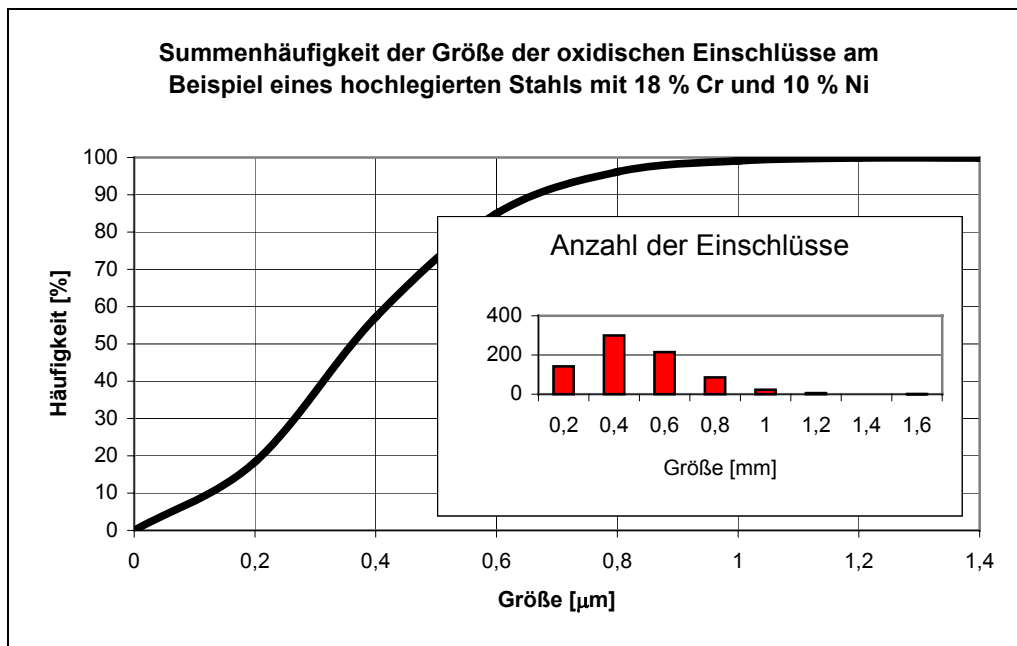


Abbildung 40: Größe und Verteilung der oxidischen Einschlüsse

Aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit der Proben kommt es zur Bildung von sehr kleinen Einschlüssen (80 % der oxidischen Einschlüsse sind kleiner als $0,5 \mu\text{m}$). Einschlussgrößen von mehr als $1 \mu\text{m}$ werden praktisch nicht gebildet.

Ausgehend von den Untersuchungen bezüglich der in der Schmelze vorliegenden Zustandsformen kann angenommen werden, dass der Großteil des in der Schmelze vorkommenden Aluminiums gelöst vorliegt. Als Umkehrung kann angenommen werden, dass der Sauerstoff in den Schmelzen im Vakuum-Induktionsofen überwiegend in seiner gelösten Form vorliegt. Es ist auch nicht davon auszugehen, dass das Chrom mit dem Sauerstoff reagiert, bevor das ganze Aluminium „verbraucht“ ist. Dies wurde durch Berechnungen über die Gleichgewichtsbeziehungen bestätigt.

Der hier beschriebene Versuchsaufbau wurde ohne wesentliche Änderungen während der Versuche beibehalten. Er erwies sich als sehr störunanfällig und sollte auch für nachfolgende Untersuchungen beibehalten werden.

12.3 Auswahl der Stähle

Ein Ziel der Arbeit war es, mit einer geringen Auswahl an Stählen ein breites Spektrum der Herstellungspalette der Cr-Ni-haltigen Stähle in Stahlwerken und Stahlgießereien abzudecken⁹⁷. Das Spektrum der verwendeten Stähle wurde mit Schmolz und Bickenbach in Krefeld abgesprochen, sodass der industrielle Bezug der Untersuchungen gegeben ist. Es wurden Stähle mit hohen Chrom- und Nickelgehalten ausgewählt. Diese Elemente gehören zu den wichtigsten Legierungselementen bei der Herstellung von legierten Stählen. Die Gehalte für Chrom und Nickel liegen je nach Anwendungsfall bei maximal 30 %. Chrom ist das Hauptlegierungselement bei einer Vielzahl von korrosions- und säurefesten sowie hitzebeständigen Stählen. Die meisten dieser Stähle enthalten mehr als 12 % Chrom und haben sehr geringe Kohlenstoffgehalte⁹⁸.

Weiterführende Informationen zu den verwendeten Stählen hinsichtlich Lieferfirmen, mechanischen Eigenschaften, physikalischen Eigenschaften, Wärmebehandlungen und Normenvergleichen können der Datenbank Stahlschlüssel 2001⁹⁷ und der allgemeinen Literatur⁹⁹ entnommen werden.

Die Vorversuche, deren Zweck die Sicherstellung der Funktionsweise der Sonden im Vakuum-Induktionsofen und die Beobachtung des Verhaltens der Sondentypen in den Schmelzen war, wurden mit einem „klassischen“ unlegierten Qualitätsstahl, dem St. 24, durchgeführt, dessen chemische Zusammensetzung der **Tabelle 11** entnommen werden kann.

Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung des Qualitätsstahls St.24

Werkstoff Nummer	Kurzname	Norm	Chemische Zusammensetzung, %							
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al
1.037	Qualitätsstahl St24	ISO 3576	≤ 0,08	≤ 0,10	≤ 0,40	≤ 0,025	≤ 0,025	-	-	≥ 0,02

Das eigentliche Versuchsprogramm wurde mit drei legierten Stählen durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung dieser Stähle kann den **Tabellen 12 bis 14** entnommen werden. Hierin sind die chemische Zusammensetzung laut Norm und die Zusammensetzung des angelieferten Materials gegenübergestellt.

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Stahls X3CrNi 13-4 (Stahl 2)

Werkstoff Nummer	Kurzname	Norm	Chemische Zusammensetzung, %						
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
1.4313	Nichtrostender Stahl X3CrNi13-4	EU 10028-7	≤ 0,05	≤ 0,7	≤ 1,4	≤ 0,04	≤ 0,015	12-14	3,5-4,5
Zusammensetzung des gelieferten Ausgangsmaterials			0,05	0,53	0,44	0,029	0,01	13,53	3,68

Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des RSH-Stahls X8CrNi 18-10 (Stahl 3)

Werkstoff Nummer	Kurzname	Norm	Chemische Zusammensetzung, %						
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
1.401	RSH-Stahl X8CrNi18-10	EU 10028-7	≤ 0,017	≤ 0,1	≤ 2	≤ 0,045	≤ 0,015	17-19,5	8-10,5
Zusammensetzung des gelieferten Ausgangsmaterials			0,017	0,494	0,67	0,039	-	17,63	9,13

Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung des RSH-Stahls X1CrNi 25-21 (Stahl 4)

Werkstoff Nummer	Kurzname	Norm	Chemische Zusammensetzung, %						
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
1.4845	RSH-Stahl X1CrNi25-21	EU 10095	≤ 0,001	≤ 1,5	≤ 2	≤ 0,045	≤ 0,015	24-26	19-22
Zusammensetzung des gelieferten Ausgangsmaterials			0,07	1,7	1,9	0,035	0,004	24,4	19,4

Für die Einstellung idealer Versuchsbedingungen wurden folgende Solidus- und Liquidustemperaturen berechnet¹⁰⁰ (**Tabelle 15**).

Tabelle 15: Angaben der Liquidus- und Solidustemperaturen für die verwendeten Stähle

Stahlnummer	Cr/Ni Gehalt	Liquidustemperatur, °C	Solidustemperatur, °C
1	0/0	1529	1507
2	13/4	1498	1485
3	18/10	1470	1445
4	25/20	1410	1379

12.4 Vergleich von Sauerstoffaktivität und Sauerstoffgehalt

Das vorher beschriebene Softwareprogramm zur Ermittlung des in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffgehalts auf der Grundlage von Gleichgewichtsbeziehungen wurde für jeden Versuch dazu verwendet, die experimentell erhaltenen Datensätze mit den Werten der Vorausberechnung zu vergleichen.

Auch wenn die experimentell ermittelten Werte über denen der Vorausberechnung liegen, kann dieser Auswerteformalismus dazu benutzt werden, die Beziehungen des in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffgehalts zu den Desoxidationselementen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur wiederzugeben.

Die nachfolgenden **Abbildungen 41 bis 43** zeigen den Vergleich zwischen berechneten und experimentell ermittelten Sauerstoffgehalten in Abhängigkeit von dem in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffgehalt für alle drei verwendeten legierten Stähle.

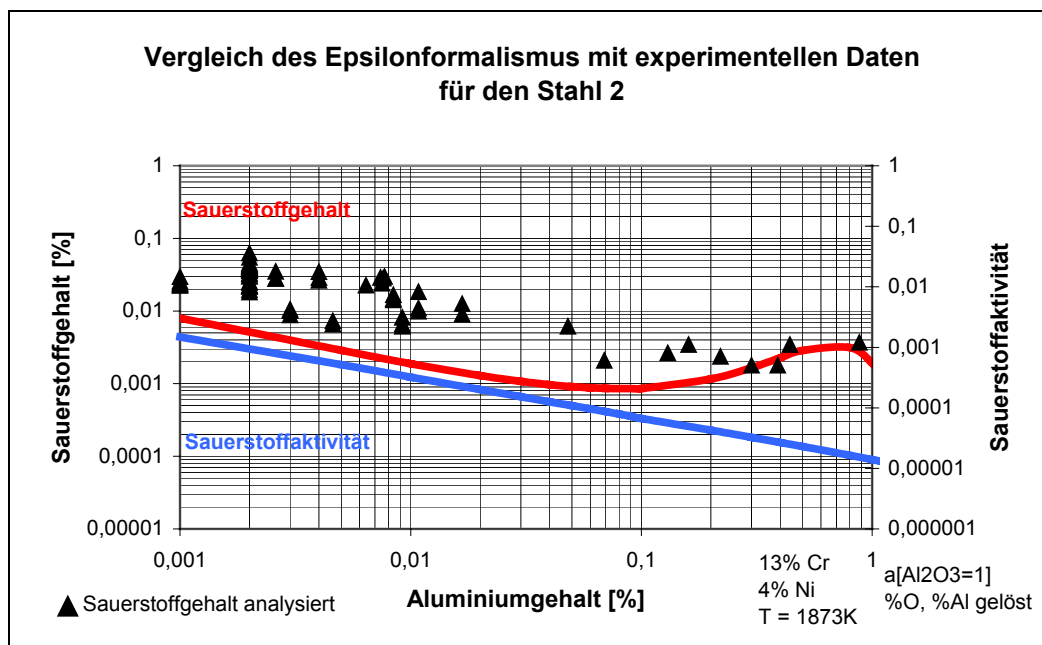


Abbildung 41: Epsilon-Formalismus mit experimentellen Daten (Stahl 2)

Für den Einsatz des Berechnungsprogramms in der Praxis können folgende Variationen des Skriptes im Anhang durchgeführt werden, um eine Anpassung an betriebliche Bedingungen zu gewährleisten

1. Änderung der Konstante K_{Al-O} zur Anpassung der Gleichgewichtsbedingungen
2. Anpassung der Wechselwirkungsparameter erster Ordnung

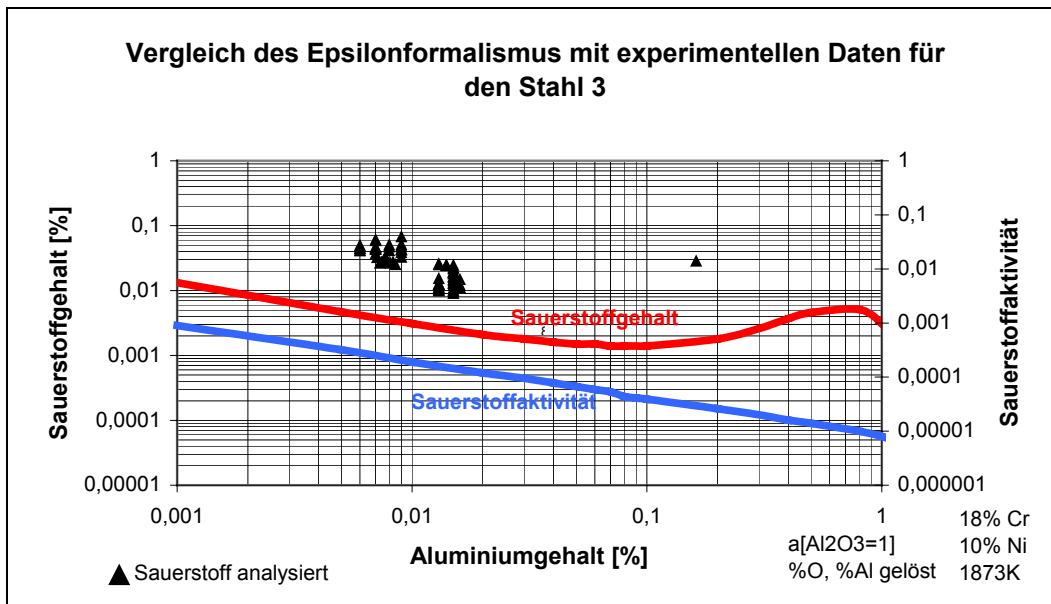


Abbildung 42: Epsilon-Formalismus mit experimentellen Daten (Stahl 3)

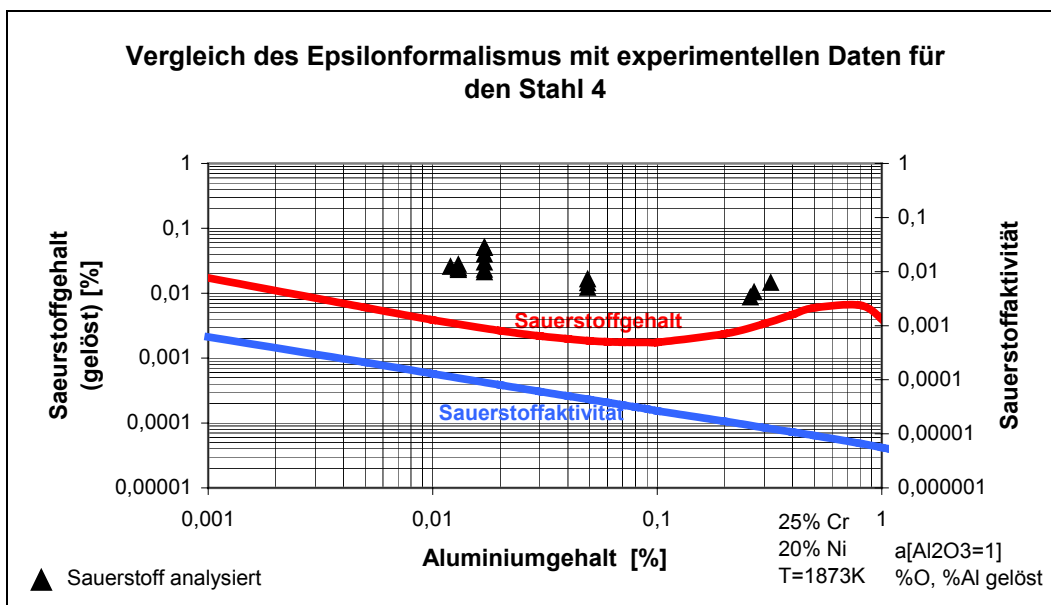


Abbildung 43: Epsilon-Formalismus mit experimentellen Daten (Stahl 4)

12.5 Auswertung der Messungen

Die nachfolgenden drei Abbildungen zeigen die schrittweise Entwicklung vom EMK-Messsignal zur Sauerstoffaktivität und anschließend zum berechneten Sauerstoffgehalt.

Die **Abbildung 44** zeigt die EMK-Messung sowie die Temperaturmessung für einen mit der Sonde V-4 im Vakuum-Induktionsofen durchgeführten Versuch. Die Auswirkungen der Desoxidation sind hierin gut ersichtlich. Zugaben des Legierungsmittels Chrom hingegen haben einen nur sehr geringen Einfluss auf die Sauerstoffaktivität. Ähnlich dieser Abbildung vollzieht sich der Messverlauf in nahezu allen Chrom-Nickel-Schmelzen. Bei der Verwendung des Stahls 3 ist das Anfangsniveau etwa 5 bis 10 mV und beim Stahl 4 noch einmal 4 bis 8 mV höher, wobei das Startniveau vor allem von dem in der Schmelze vorhandenen Aluminiumgehalt abhängig ist.

Der hier dargestellte Messverlauf ist typisch für die Messungen in hochlegierten Stählen mit einer kontinuierlichen EMK-Sonde bei niedrigen Temperaturen. Zunächst kommt es zu einem Abfall der EMK-Werte, die sich jedoch nach 5 Minuten stabilisieren.

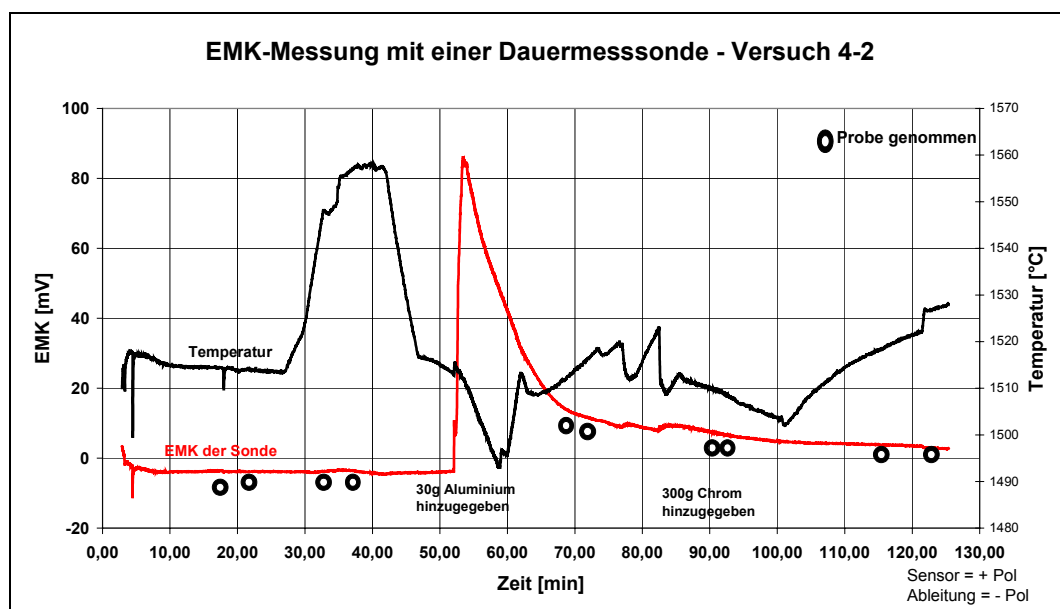


Abbildung 44: Verlauf der EMK und der Temperatur

Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass folgende Mechanismen zu Beginn des Tauchens ablaufen

- Vorwärmen während des Tauchens durch die Strahlung der Schmelzoberfläche
- Anfrieren einer Stahlschicht an der Sonde und weitere Erwärmung
- Aufschmelzen der angefrorenen Stahlschicht, instationäre Wärmeleitung im Sensor; die Stahlschicht wirkt als Wärmewiderstand bei der weiteren Erhitzung
- Freie Konvektion der Schmelze an die Oberfläche der Sonde und vollständige Erwärmung

Daher kann es im Bereich niedriger Temperaturen um 1500°C zu einer Verzögerung des Messbeginns kommen, da die Durchwärmung Zeit benötigt.

In der **Abbildung 45** ist dann der erste Berechnungsschritt vollzogen und entsprechend der Aktivitäts- und Temperaturverlauf dargestellt. Die starke Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität von der Temperatur ist gut ersichtlich; bei Entwicklung einer Sonde für kontinuierliche Messungen ist die Bestimmung der Temperatur stets von größter Wichtigkeit.

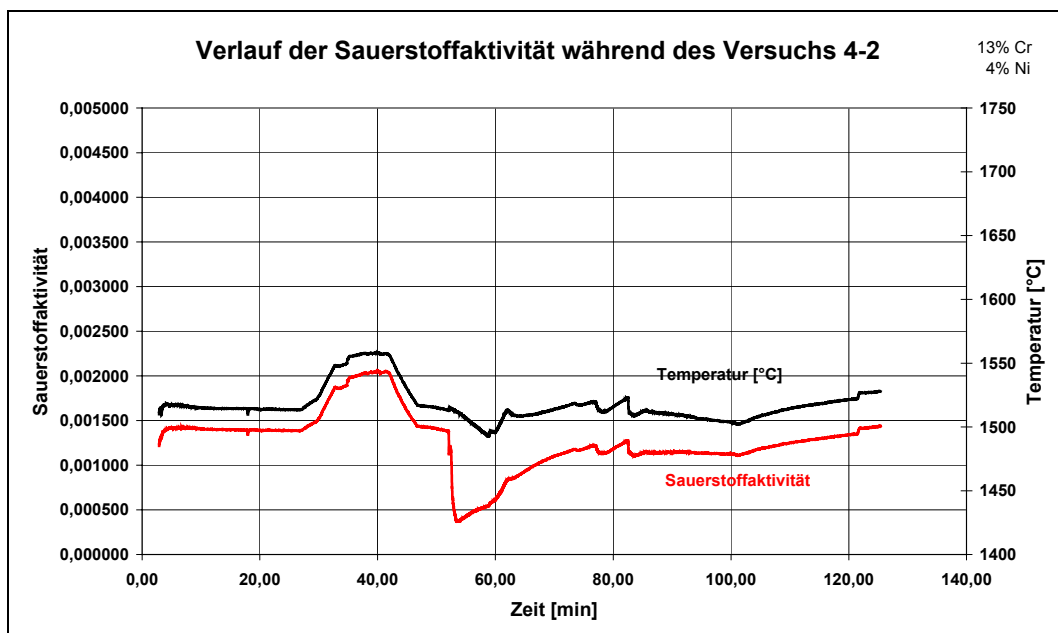


Abbildung 45: Verlauf der Aktivität und der Temperatur

Letztendlich zeigt die **Abbildung 46** das Ergebnis der Berechnungen über die gesamte Messdauer in Abhängigkeit von der Temperatur. Für die spätere Auswertung können die Schritte 1 und 2 weggelassen werden und direkt durch die Berechnung ersetzt werden.

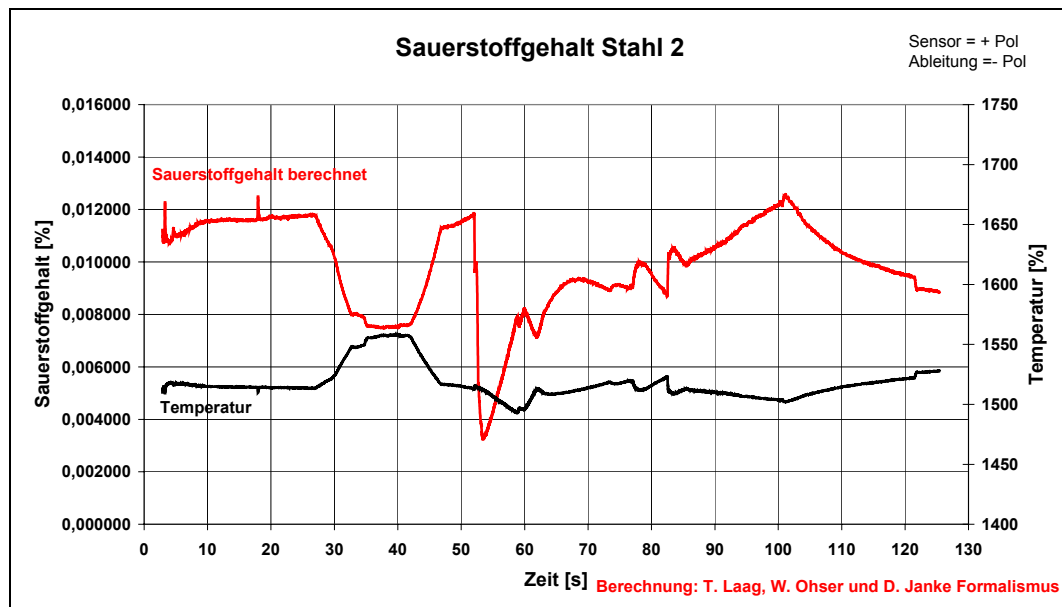


Abbildung 46: Verlauf des berechneten Sauerstoffgehalts und der Temperatur

12.6 Überprüfung der Wechselwirkungsparameter und der Modelle

Da bisher von der Richtigkeit der verwendeten Wechselwirkungsparameter ausgegangen wurde, soll an dieser Stelle der Beweis erbracht werden, dass die Berechnungen mit den durch die Analysen bestimmten Sauerstoffgehalten übereinstimmen.

Vorab muss gesagt werden, dass der direkte Vergleich zwischen berechneten und analysierten Gehalten vorsichtig betrachtet werden muss, da bei den Analysen der Gesamtsauerstoff, bei den Berechnungen aber immer der in der Schmelze gelöst vorliegende Sauerstoffgehalt betrachtet wird (Kapitel 12.2).

Der Vergleich wurde mit einer für Einwegsonden entwickelten Auswerteeinheit im Excel durchgeführt. Diese basiert auf folgender Grundlage

1. Eingabe der chemischen Zusammensetzung
2. Eingabe der Temperatur der EMK-Messung
3. Eingabe der gemessenen, korrigierten EMK
4. Berechnung der Sauerstoffaktivität
5. Berechnung des in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffgehalts

Tabelle 16: Vergleich zwischen gemessenen und analysierten Werten

Nr.	Al [%]	Cr[%]	Ni[%]	T [°C]	EMK [mV]	$a_{[O]}$	$[\%O]^1$	$[\%O]^2$	$[\%O]^3$
1	0,0075	14,021	3,774	1507,82	6,2025	0,001144	0,0127	0,0084	0,0113
2	0,0068	17,026	8,20	1500,32	-2,862	0,001216	0,0135	0,0147	0,0131
3	0,0077	17,026	8,20	1500,59	-2,425	0,001212	0,0146	0,0136	0,0130
4	0,0085	16,916	7,31	1505,46	31,50	0,00078	0,0096	0,0084	0,0119
5	0,0081	16,916	7,31	1511,91	33,94	0,000798	0,0085	0,0085	0,0126
6	0,0073	16,916	7,31	1501,86	30,70	0,000758	0,0097	0,0083	0,0127
7	0,32	23,038	15,80	1501,82	30,77	0,000763	0,0067	- ⁴	0,0062

Chemische Zusammensetzung und Temperatur sowie die EMK-Messwerte aus ausgewählten Versuchen und die daraus resultierenden Ergebnisse für vier verschiedene Auswertebeispiele können der **Tabelle 16** entnommen werden.

Anmerkungen:

- Fall (1) Der Sauerstoffgehalt wurde mit dem **Formalismus nach T. Laag, J. Ohser und D. Janke** berechnet. Das verwendete thermodynamische Datenmaterial kann der Tabelle 2 entnommen werden.
- Fall (2) Der Sauerstoffgehalt wurde mit dem erweiterten **Epsilon-Formalismus nach Z.T. Ma und D. Janke** berechnet. Die verwendeten Wechselwirkungsparameter erster Ordnung sind aus der Tabelle 2 ersichtlich.
- Fall (3) Der Sauerstoffgehalt wurde **chemisch-analytisch** bestimmt. Dabei handelt es sich um den Gesamtsauerstoffgehalt, der aber in diesem speziellen Fall mit dem in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoff gleichzusetzen ist.
- Fall (4) Bei den angegebenen hohen Legierungsmittelanteilen ist es nicht möglich, mit dem erweiterten Epsilon-Formalismus zu arbeiten.

Die Formalismen (1) und (2) ergaben in dem Bereich von 18 % Chrom recht ähnliche Werte, die zudem sehr gut mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen. Im Bereich niedriger Chromgehalte zeigt der Formalismus (1) nach T. Laag, J. Ohser und D. Janke zu niedrige Werte an.

Bei sehr hohen Legierungsmittelanteilen (Fall 4) wird der Epsilon-Formalismus von Z.T. Ma und D. Janke extrem ungenau, wogegen der Formalismus von T. Laag, J. Ohser und D. Janke gut reproduzierbare Werte liefert. Es zeigt sich, dass es für die Verwendung der Wechselwirkungen erster Ordnung Grenzbereiche gibt, die nicht überschritten werden sollten. Der Epsilon-Formalismus würde hier einen Gehalt von 4000 ppm in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoff ergeben, welcher physikalisch-chemisch nicht erreicht werden kann.

Berechnungen und experimentelle Daten zeigen eine so gute Übereinstimmung, dass es ohne Weiteres möglich ist, aus dem EMK-Wert den Gehalt des in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffs für hochlegierte Chrom-Nickel-Stähle zu berechnen. Der Anwendung sollte daher nichts im Wege stehen.

12.7 Fehlerbetrachtung

Nach der Vorstellung verschiedener Sondenkonzepte und Modelle zur Auswertung sollen mögliche Fehlerquellen, die a) während der Messung oder b) bei der anschließenden Berechnung auftreten können, analysiert werden.

Zu a): EMK – Messfehler treten direkt während der Messung auf und können durch Schwankungen des Messsignals gut beobachtet werden.

- Polarisationserscheinungen sind vorzugsweise in sehr ruhigen Schmelzen zu erwarten. Die dabei auftretenden Konzentrationsunterschiede durch Sauerstoffverarmung an der Phasengrenze Schmelze-Festelektrolyt machen sich durch eine stetige Zunahme der gemessenen EMK bemerkbar. Dieser Effekt kann vor allem bei der kontinuierlichen Langzeitmessung auftreten. Gegenmaßnahmen sind die Verwendung von Festelektrolytzellen mit größerer Wandstärke bzw. eine weitgehende Anpassung der Referenz an den Sauerstoffpartialdruck in der Schmelze sowie die Auswahl eines anderen Festelektrolytwerkstoffs. Aufgrund der starken Badbewegung tritt dieser Effekt im Induktionsofen nicht auf. In ruhigen Schmelzen wurden Versuche mit Vibratoren durchgeführt, die aber aufgrund der hohen Belastung für die Sondenkonstruktion nicht weiter zu empfehlen sind.
- Fehlerquellen in Form von Kabel- oder Sondenbruch machen sich sehr schnell durch große Schwankungen und den anschließenden Ausfall der Sonde bemerkbar. Ursachen können zu hohe mechanische Belastung oder schlechte Isolation der Kabelverbindungen der Sonde aus der Schmelze zum Messgerät sein (Kapitel 7.2). Zum einen sollte daher die Legierungsmittelzugabe nicht in unmittelbarer Sondennähe durchgeführt werden und zum anderen müssen Drähte mit einer Neigung zur Verdampfung und Oxidation unter Sauerstoff (z.B. Molybdän) isoliert werden, z.B. durch das Einbetten in eine keramische Masse.
- Wie schon im Kapitel 8.2 ausführlich beschrieben, kann es auch zu einem Abschmelzen des Ableitungsmaterials aufgrund zu hoher Temperaturen kommen. Bemerkbar macht sich dieser Effekt durch eine Abnahme der EMK über einen sehr langen Zeitraum. Dem kann nur durch die Auswahl eines

anderen Ableitungsmaterials unter der Berücksichtigung der Thermospannung entgegengetreten werden.

- Fehlmessungen durch Konzentrationsunterschiede in der Schmelze treten unmittelbar nach der Zugabe von Desoxidationselementen auf. Dabei kommt es zu einem rapiden Anstieg der EMK und anschließend zu einem langsamen Abfall, bis ein Plateau erreicht wird. Desoxidationsmittelzugaben lösen sich in der Regel in der Nähe der Oberfläche des Bades und somit in unmittelbarer Nähe der EMK-Sonde auf. Erst nach einer gewissen Zeit kommt es je nach Badbewegung zu einem Konzentrationsausgleich und somit zu einem EMK-Messwert, der die Bedingungen im gesamten System korrekt wiedergibt. Bei den Einwegsonden machen sich lokale Konzentrationsunterschiede ebenfalls bemerkbar. Eine Überprüfung kann nur durch eine neue, spätere Messung durchgeführt werden.
- Die Temperaturmessung ist in der Regel sehr korrekt. In wenigen Fällen kam es zu einer Abweichung bzw. zu einem Ausfall durch zerbrochene Quarzröhrchen (bei den Einwegsonden) oder zerstörte keramische Schutzelemente (bei den kontinuierlichen Sonden). Mehrere Fehler entstanden durch falsche Programmierung des Messschreibers bzw. am PC und durch die Verwendung von nicht ausreichend temperaturstabilen Thermoelementen.

Zu b): Die zweite Gruppe beinhaltet Fehler, die bei der Auswertung entstehen, u.a. durch fehlerbehaftete Materialdaten, unsaubere Probennahme oder nicht geeignete Berechnungsmodelle.

- Die Probennahme (Sauerstoff- und Gesamtprobe) zur Überprüfung der gemessenen EMK-Werte bzw. für die Bestimmung von Legierungs- und Desoxidationselementen ist immer stark von der Art der Probenahme und der anschließenden Probenpräparation abhängig. Daher werden am Institut für Eisen- und Stahltechnologie in Freiberg immer mindestens drei Analysen je Probe durchgeführt, um Fehler zu minimieren. In den meisten Labors wird nur der Gesamtsauerstoff bzw. das Gesamtaluminium bestimmt. Für die Berechnung müssen aber die in der Schmelze gelöst vorliegenden Elemente berücksichtigt werden. Daher erfolgt in der Regel eine Abschätzung (gesamt zu gelöst), welche gewisse Fehler beinhaltet. Diese Fehler machen sich bei der Verwendung von

Wechselwirkungsparametern der 2. Ordnung durch Quadrieren der Gehalte an Legierungselementen stärker bemerkbar.

- Die Auswahl der richtigen Werte z.B. für den Sauerstoffpartialdruck des Referenzmaterials und p_e -Wert des Festelektrolyten ist aufgrund der großen Menge an verfügbaren Daten schwierig. Es muss immer eine Anpassung an die Betriebsbedingungen erfolgen. Dies kann auch über einen längeren Zeitraum geschehen und muss durch Probennahme überprüft und bestätigt werden.
- Die Auswahl der geeigneten Berechnungsmodelle wird im Kapitel 9.5 und die der Wechselwirkungsparameter im Kapitel 8.2.5 behandelt. Die Modelle müssen der chemischen Zusammensetzung angepasst werden. Die Auswahl geeigneter Wechselwirkungsparameter wurde durchgeführt und als Empfehlung beschrieben. Sollten dennoch größere Abweichungen auftreten, muss eine Überprüfung und Korrektur für die betrieblichen Bedingungen erfolgen.

Wenn alle diese Punkte Berücksichtigung finden, so ist eine ordnungsgemäße EMK-Messung in hochlegierten Stahlschmelzen zu erwarten.

13 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer Messeinrichtung zur kontinuierlichen Bestimmung der Sauerstoffaktivität durch EMK-Messung in hochlegierten Stahlschmelzen und daran anschließend die Online-Berechnung des Gehalts des in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoff mit Hilfe geeigneter Auswertemodelle.

Die Erfüllung dieser Aufgabe wurde in zwei Schritten vollzogen:

- a) Entwicklung einer Messeinrichtung für die kontinuierliche Bestimmung der Sauerstoffaktivität
- b) Entwicklung und Auswahl von Auswertemodellen zur Berechnung der Sauerstoffaktivität und des Sauerstoffgehalts in legierten Stahlschmelzen aus der EMK-Messung

Zu a): Basierend auf den Grundlagen der metallurgischen Thermochemie und Elektrochemie sowie den Kenntnissen über bekannte Einwegtauchsonden erfolgte die Entwicklung einer EMK-Sonde für Langzeitmessungen in vier Schritten. Das Resultat ist ein Sondenkonzept mit den Komponenten

- Sauerstoffmesssonde auf Festelektrolytbasis (MgO -stabilisiertes ZrO_2)
- Temperaturmessung mit einem Pt-Rh-18-Thermoelement
- Ableitung aus Molybdän-Draht

Durch dieses Konzept ist es möglich, die Sauerstoffaktivität in Schmelzen beliebiger Stähle über einen längeren Zeitraum kontinuierlich zu messen.

Zu b): Auf Schritt a) aufbauend wurde schrittweise ein Konzept entwickelt, welches die Berechnung der Sauerstoffaktivität für alle gängigen Sondentypen ermöglicht. Zur Umrechnung der Sauerstoffaktivität in den Sauerstoffgehalt für hochlegierte Stähle wurden drei Modelle erprobt

- Das Modell von C. Wagner ist vor allem dafür geeignet, das Verhalten von niedrig und normal desoxidierten Multikomponenten-Stahlschmelzen mit ausreichender Genauigkeit bis zu einem Legierungsmittelanteil von 5 % zu beschreiben.

- In Anlehnung an C. Wagner wurde von T. Laag, J. Ohser und D. Janke ein Modell entwickelt, das seine Gültigkeit selbst bei hohen Legierungsgehalten in Chrom-Nickel-Stählen beibehält. Aufgrund des temperaturabhängigen, thermochemischen Datenmaterials ist der Formalismus für Chrom-Nickel-Stahlschmelzen mit mehr als 18% Chrom zu empfehlen.
- Der von Z.T. Ma und D. Janke entwickelte Epsilon-Formalismus ist prädestiniert, das Verhalten von Multikomponenten-Schmelzen, vorzugsweise bei 1500 bis 1600°C, zu verdeutlichen. Da dieser Formalismus mit den bekannten Wechselwirkungsparametern erster Ordnung arbeitet, sind die Anwendungsgrenzen bei einem Chromgehalt von 25 % und einem Nickelgehalt von 30 % zu sehen.

In der Programmiersprache Objekt Pascal wurde auf Basis des Epsilon-Formalismus nach Z.T. Ma und D. Janke ein Auswerteverfahren entwickelt, welches eine Vorausbestimmung des in der Schmelze gelöst vorliegenden Sauerstoffgehalts in Multikomponenten-Schmelzen ermöglicht.

Durch experimentelle Untersuchungen in drei ausgewählten Chrom-Nickel-Stählen wurde die Funktionsweise der entwickelten Messsonden überprüft und „online“ mit den genannten Berechnungsmodellen ausgewertet. Eine Überprüfung der kontinuierlichen Messeinrichtung erfolgte durch den gleichzeitigen Einsatz von Einwegsonden. Die Funktionsweise der Modelle konnte mittels chemischer Analysen von Sauerstoffproben überprüft und bestätigt werden.

Es wurde ein erfolgreiches Sonden-Konzept entwickelt, das es ermöglicht, kontinuierlich die Sauerstoffaktivität in Stahlschmelzen zu messen. Mit Hilfe des Auswerteformalismus können schnell und zuverlässig Aussagen über den Verlauf von Stahlherstellungsprozessen getroffen werden. Das Auswerteverfahren kann auch für EMK-Messungen mit Einwegtauchsonden verwendet werden.

Durch die neu entwickelte kontinuierliche Messsonde und der dazugehörigen Auswerteeinheit sollte es möglich sein, die Messungen auf weitere neue Anwendungsgebiete auszudehnen. Hierzu gehört die Überwachung ganzer Gießsequenzen und darüber hinaus die Überwachung der gesamten Herstellung von legierten Stählen.

Es ist zu erwarten, dass Stahlhersteller und Sondenproduzenten die vorgestellten Konzepte in die Praxis umzusetzen.

14 Anhang

Anhang 1: Datenmaterial für die Berechnung der Sauerstoffaktivität

Tabelle 17: Freie Energien von Referenzmaterialien

Reaktion	$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \Delta S^0 \cdot T$ [J/mol]	p_{O_2} (1600°C) [bar]	T-Bereich	Quelle
$2Cr(s) + 3/2O_2(g) \rightleftharpoons Cr_2O_3(s)$	-1117088+253,0*T	$1,04 \cdot 10^{-12}$	1500-1650	44
$4/3Cr(s) + O_2 \rightleftharpoons 2/3Cr_2O_3$	-744480+168,06*T	$1,05 \cdot 10^{-12}$	1050-1550	45
$2Cr(s) + 3/2O_2(g) + CaO(s) \rightleftharpoons CaCr_2O_4$	-1161900+256,9*T	$2,20 \cdot 10^{-13}$	1500-1650	6
$2Cr(s) + 3/2O_2(g) + MgO \rightleftharpoons MgCr_2O_4$	-1137800+237,9*T	$1,35 \cdot 10^{-13}$	1500-1650	
$2Cr(s) + 3/2O_2(g) + MgO(s) \rightleftharpoons MgCr_2O_4$	-1181970+265,2*T	$1,81 \cdot 10^{-13}$	1500-1650	5
$2Cr(s) + 3/2O_2(g) + Y_2O_3 \rightleftharpoons Y_2Cr_2O_6$	-1191990+269,4*T	$1,65 \cdot 10^{-13}$	1500-1650	
$2Nb(s) + O_2 \rightleftharpoons 2NbO$	-801030+158,85*T	$9,25 \cdot 10^{-15}$	1030-1730	45
$4/5Ta(s) + O_2 \rightleftharpoons 2/5Ta_2O_5$	-799120+158,64*T	$1,02 \cdot 10^{-14}$	1030-1730	
$2V(s) + O_2 \rightleftharpoons 2VO(s)$	-832570+148,67*T	$3,59 \cdot 10^{-16}$	1030-1700	
$Zr(s) + O_2 \rightleftharpoons ZrO_2(s)$	-1082740+178,06*T	$1,32 \cdot 10^{-11}$	1200-1850	
$Mo(s) + O_2 \rightleftharpoons MoO_2(s)$	-558790-155,37*T	$3,41 \cdot 10^{-8}$	1450-1650	

Tabelle 18: Freie Lösungsenthalpie des Sauerstoffs ΔG_O^0

ΔG_O^0 [J/mol]	ΔG_O^0 [J/mol] bei 1600°C	Messmethode	Quelle ⁴³
-116937-2,39T	-121414	H ₂ O-H ₂ -Gleichgewicht	Chipman 1951
-116544-3,35T	-122819	H ₂ O-H ₂ -Gleichgewicht	Floridis, Chipman 1958
-167355+25,04T	-120451	CO ₂ -CO-Gleichgewicht	Schenk, Gerdorf 1959
-117230-2,89T	-122643	Auswertung der Literatur	Sigworth, Elliott 1974
-181246+32,07T	-121174	EMK	Fischer, Ackermann 1966
-114383-5,5T	-125816	FeO-Löslichkeit in Fe	Belov 1967
-109045-7,75T	-123562	H ₂ O-H ₂ -Gleichgewicht	Omiri 1967
-137118+7,79T	-122526	EMK	Janke, Fischer 1975

Tabelle 19: Parameter $P_{e'}$ für verschiedene sauerstoffionenleitende Keramiken

Nr.	Elektrolyt	Zusammensetzung			
		%	$\log p_{e'} ; p_{e'}$ in [bar]	T [°C]	Quelle
1	ZrO ₂ (CaO, MgO) FSZ	84,0% ZrO ₂	$\log p_{e'}=-68400/T+21,59$	1200-1600	52
		11,3% CaO			
		4,7% MgO			
2	ZrO ₂ (MgO) PSZ	93,1% ZrO ₂	$\log p_{e'}=-74370/T+24,42$	1200-1600	
		6,9% MgO			
3	ThO ₂ (Y ₂ O ₃) YDT	92,0% ThO ₂	$\log p_{e'}=-82970/T+26,38$	1200-1600	
		8,0% Y ₂ O ₃			
4	ThO ₂ (Y ₂ O ₃) YDT	92% ThO ₂	$\log p_{e'}=-56250/T+13,36$	730-1130	101
		8% Y ₂ O ₃			
5	ThO ₂ (Y ₂ O ₃) YDT	80-90% ThO ₂	$\log p_{e'}=-57900/T+12,4$	700-1600	102

		10-20% Y ₂ O ₃			
6	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) FSZ	93% ZrO ₂ 7% Y ₂ O ₃	log p _e '=-57500/T+14,5	1200-1650	103
7	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) FSZ	92,5% ZrO ₂ 7,5% Y ₂ O ₃	log p _e '=-58600/T+15,9	1550-1650	104
8	ZrO ₂ (CaO) FSZ	90% ZrO ₂ 10% CaO	log p _e '=-57700/T+15,8	1550-1650	105
9	ZrO ₂ (CaO) FSZ	90% ZrO ₂ 10% CaO	log p _e '=-54500/T+14,0	1000-1400	106
10	ZrO ₂ (CaO) FSZ	88% ZrO ₂ 12% CaO	log p _e '=-46750/T+9,10	1000-1400	107
11	ZrO ₂ (CaO) FSZ	86% ZrO ₂ 14% CaO	log p _e '=-68400/T+21,59	1200-1650	108
12	ThO ₂ (Y ₂ O ₃) YDT	92% ThO ₂ 8% Y ₂ O ₃	log p _e '=82970/T+26,38	1200-1650	109
13	ZrO ₂ (MgO) PSZ	94% ZrO ₂ 6% MgO	log p _e '=-74370/T+24,42	1200-1600	110
14	ZrO ₂ (CaO) FSZ	87% ZrO ₂ 13% CaO	log p _e '=-68400/T+21,59	1200-1600	111
15	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) FSZ	90% ZrO ₂ 10% Y ₂ O ₃	log p _e '=-58600/T+15,9	1200-1600	112
16	ThO ₂ (Y ₂ O ₃) YDT	92% ThO ₂ 8% Y ₂ O ₃	log p _e '=-82970/T+26,38	1200-1600	113
17	ThO ₂ (Y ₂ O ₃) YDT	92% ThO ₂ 8% Y ₂ O ₃	log p _e '=-64612/T+14,94	-	59
18	ZrO ₂ (MgO)	95% ZrO ₂ 5% MgO	log p _e '=-74370/T+24,42	1300-1600	108
19	ZrO ₂ (MgO)	93% ZrO ₂ 7% MgO	log p _e '=-65340/T+20,42	1000-1600	109
20	ZrO ₂ (CaO)	90% ZrO ₂ 10% CaO	log p _e '=-57700/T+15,8	1550-1650	110
21	ZrO ₂ (CaO)	86% ZrO ₂ 14% CaO	log p _e '=-68400/T+21,59	1200-1650	111
22	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	93% ZrO ₂ 7% Y ₂ O ₃	log p _e '=-57500/T+14,5	1200-1650	103
23	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	90% ZrO ₂ 10% Y ₂ O ₃	log p _e '=-58600/T+15,9	1550-1650	110
24	ThO ₂ (Y ₂ O ₃)	80-90% ThO ₂ 10-20% Y ₂ O ₃	log p _e '=-57900/T+12,4	700-1600	102
25	ThO ₂ (Y ₂ O ₃)	92% ThO ₂ 8% Y ₂ O ₃	log p _e '=-56250/T+13,36	730-1130	112
26	ThO ₂ (Y ₂ O ₃)	92% ThO ₂ 8% Y ₂ O ₃	log p _e '=-82970/T+26,38	1200-1600	111
27	HfO ₂ (CaO)	83,5% HfO ₂ 16,5% CaO	log p _e '=-70260/T+20,35	1200-1600	113
28	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	95,5% ZrO ₂ 4,5% Y ₂ O ₃	log p _e '=24,89-71970/T	1200-1600	114
29	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	93% ZrO ₂ 7% Y ₂ O ₃	log p _e '=17,8-63000/T	1200-1650	103
30	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	92% ZrO ₂ 8% Y ₂ O ₃	log p _e '=20,1-63000/T	1300-1500	115
31	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	90% ZrO ₂ 10% Y ₂ O ₃	log p _e '=15,9-58600/T	1550-1650	116
32	HfO ₂ (Y ₂ O ₃)	92% HfO ₂	log p _e '=-24,8 (1000°C)	1000	117

		8% Y ₂ O ₃			
33	ThO ₂ (Y ₂ O ₃)	92% ThO ₂	log p _e '=13,36-56250/T	1000-1400	112
		8% Y ₂ O ₃			
34	ThO ₂ (Y ₂ O ₃)	92% ThO ₂	log p _e '=26,38-82970/T	1200-1600	107
		8% Y ₂ O ₃			
35	ThO ₂ (Y ₂ O ₃)	80 - 90% ThO ₂	log p _e '=12,4-57900/T	500-1600	102
		10 - 20% Y ₂ O ₃			
36	ZrO ₂ (MgO)	95% ZrO ₂	log p _e '=24,42-74370/T	1300-1600	5
		5% MgO			
37	ZrO ₂ (MgO)	93% ZrO ₂	log p _e '=20,42-65340/T	1000-1600	
		7% MgO			
38	ZrO ₂ (MgO)	91% ZrO ₂	log p _e '=23,9-70000/T	1300-1500	
		9% MgO			
39	ZrO ₂ (CaO)	94% ZrO ₂	log p _e '=9,10-46750/T	1000-1400	
		6% CaO			
40	ZrO ₂ (CaO)	90% ZrO ₂	log p _e '=15,8-57700/T	1550-1650	
		10%CaO			
41	ZrO ₂ (CaO)	90% ZrO ₂	log p _e '=14,0-54500/T	600-1400	
		10% CaO			
42	ZrO ₂ (CaO)	89% ZrO ₂	log p _e '=20,6-66300/T	1100-1400	
		11% CaO			
43	ZrO ₂ (CaO)	89% ZrO ₂	log p _e '=18,69-62100/T	1200-1600	
		11% CaO			
44	ZrO ₂ (CaO)	86% ZrO ₂	log p _e '=21,59-68400/T	1200-1650	
		14% CaO			
45	ZrO ₂ (CaO)	85% ZrO ₂	log p _e '=37,80-91000/T	1300-1500	
		15% CaO			
46	HfO ₂ (CaO)	83,5% HfO ₂	log p _e '=20,35-70260/T	1200-1600	
		16,5% CaO			

Anhang 2: Zusammenstellung der Wechselwirkungsparameter für den Einfluss von Chrom auf Sauerstoff in Eisenschmelzen

Tabelle 20: Wechselwirkungsparameter e_O^{Cr} und r_O^{Cr}

Nr.	e_O^{Cr}	r_O^{Cr}	Temperatur	Gehalt [%]	Quelle
1	-0,0431	0,0003	1600	0 – 45	54
2	-0,045	-	1600	0 – 18	47
3	-0,045	-	1600	k.A.	48
4	-0,038	-	1600	k.A.	51
5	-0,03	-	1600	k.A.	118
6	-0,045	0,00018	1550	0 – 40	119
7	-0,0546	0,00051	1550	0 – 41	6
8	-0,041	-	1595	0 – 10	120
9	-0,047	-	1595	0 – 10	121
10	-0,55	-	1600	0 – 3	
11	-0,31	-	1600	0 – 18	122
12	-0,40	-	1600	0 – 7	65
13	-0,38	-	1600	0 – 18	123
14	-0,52	-	1600	0 – 8	124
15	-0,37	-	1600	0 – 20	92
16	-0,035	-	1600	0 – 18	125
17	-0,030	-	1600	0 – 6	126
18	-0,040	0,00016	1600	0 – 50	119
19	-0,031	-	1600	0 – 18	122
20	-0,0486	0,00041	1600	0 – 50	6
21	-0,040	-	1600	0 – 49	127
22	-0,0494	0,0004	1600	k.A.	128
23	-0,025	-	1625	0 – 28	Linchevskii 1953
24	-0,037	0,00013	1650	0 – 55	119
25	-0,037	-	1650	0 – 12	Matoba 1965
26	-0,042	0,00032	1650	0 – 58	6
27	-0,049	0,000412	1600	k.A.	56
28	-0,0459	0,00037	1600	k.A.	129

Anhang 3: Berechneter Korrekturfaktor f_o

1. Korrekturfaktor $\log f_o$ nach T. Laag, J. Ohser und D. Janke, berechnet für unterschiedliche Temperaturen

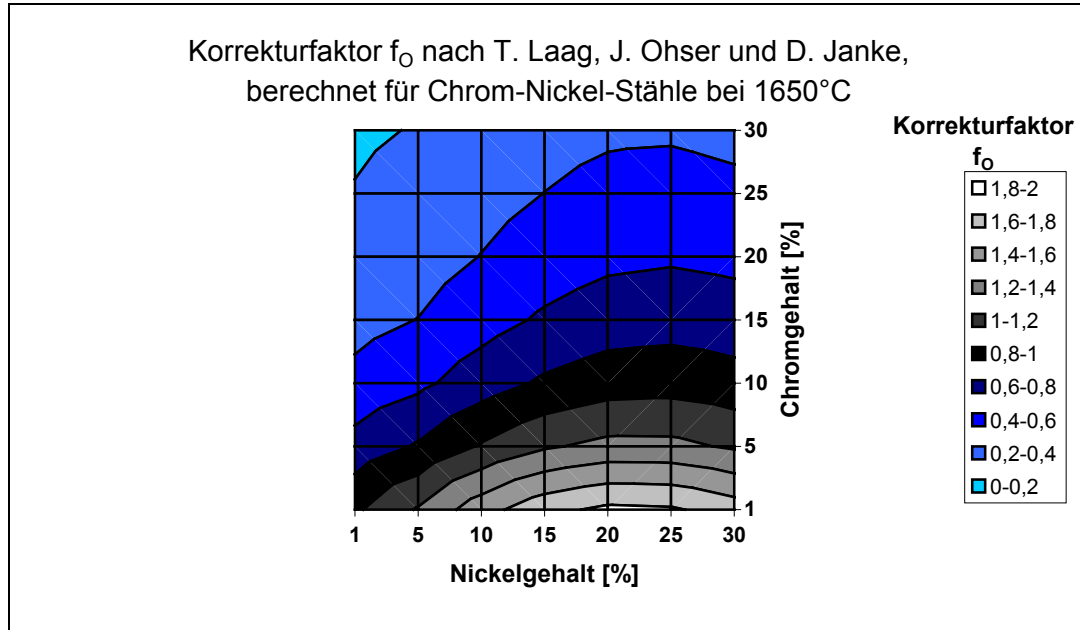


Abbildung 47: Berechneter Korrekturfaktor f_o für 1650°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke⁸¹

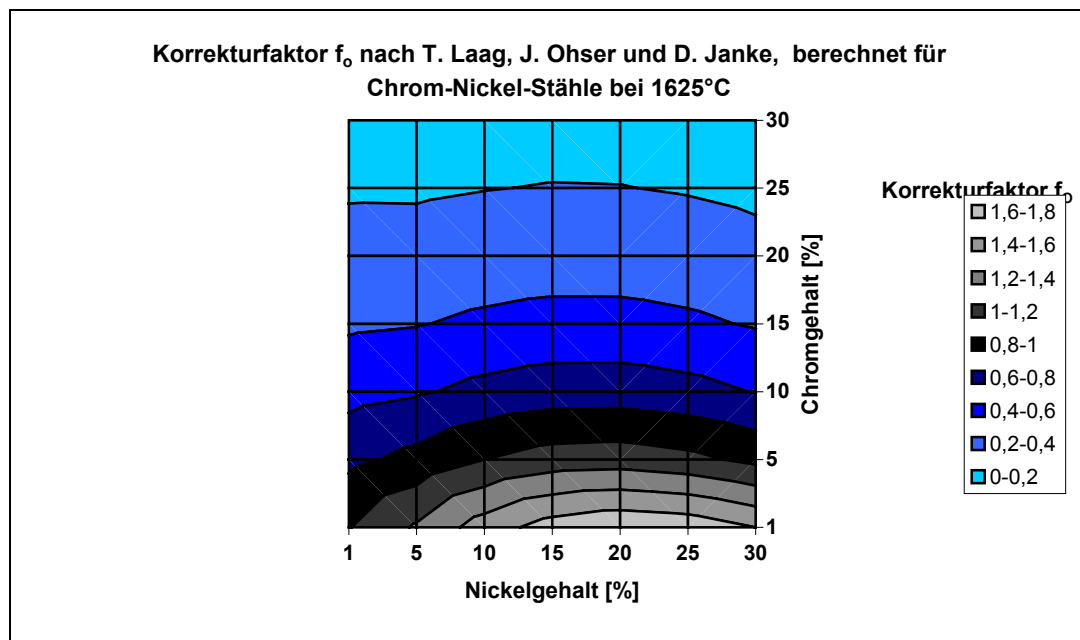


Abbildung 48: Berechneter Korrekturfaktor f_o für 1625°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke⁸¹

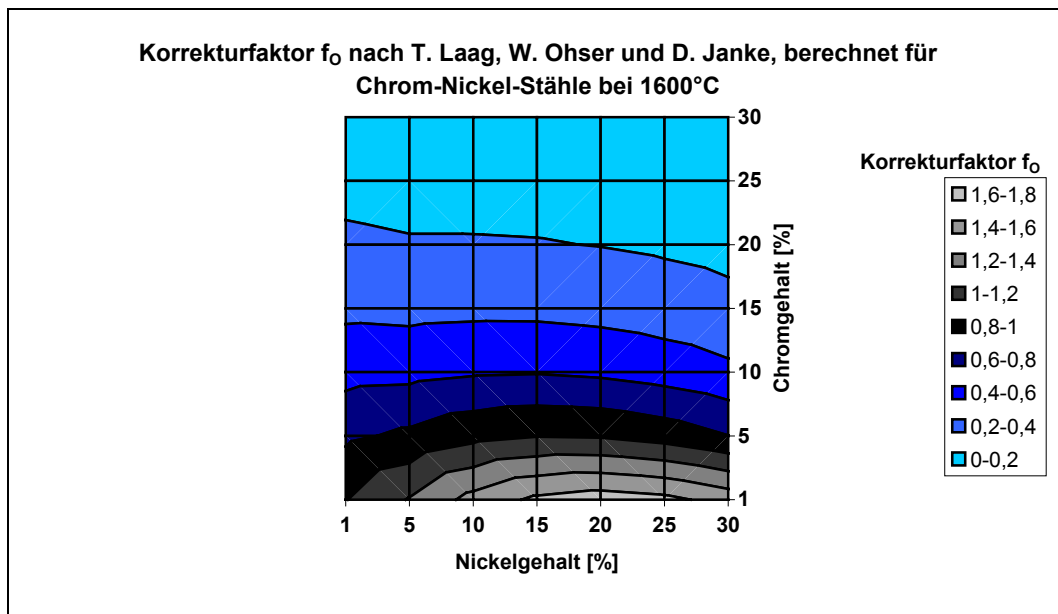


Abbildung 49: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1600°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke⁸¹

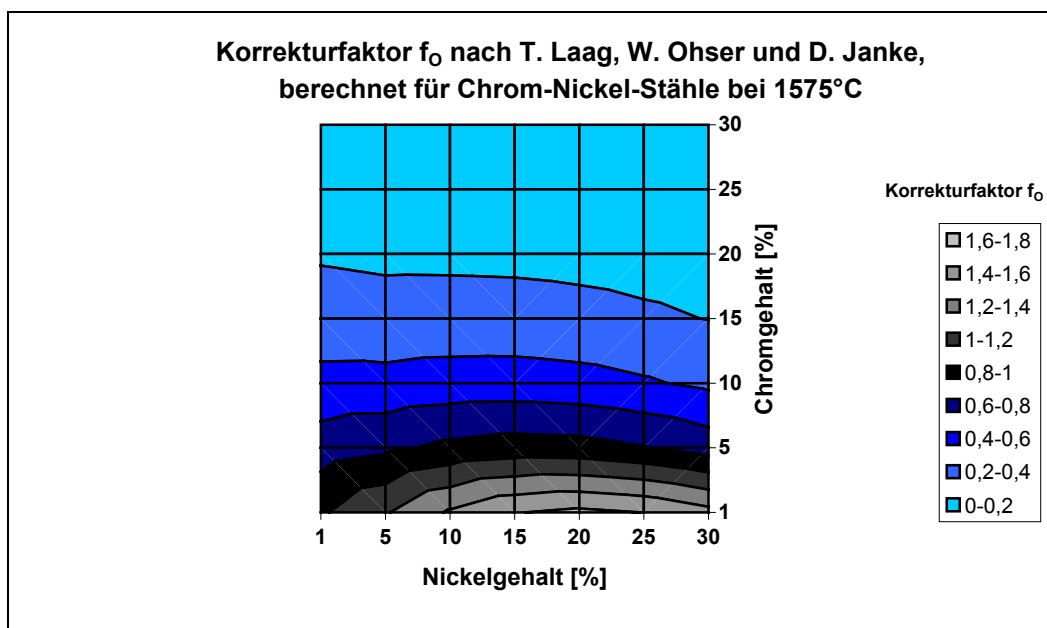


Abbildung 50: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1575°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke⁸¹

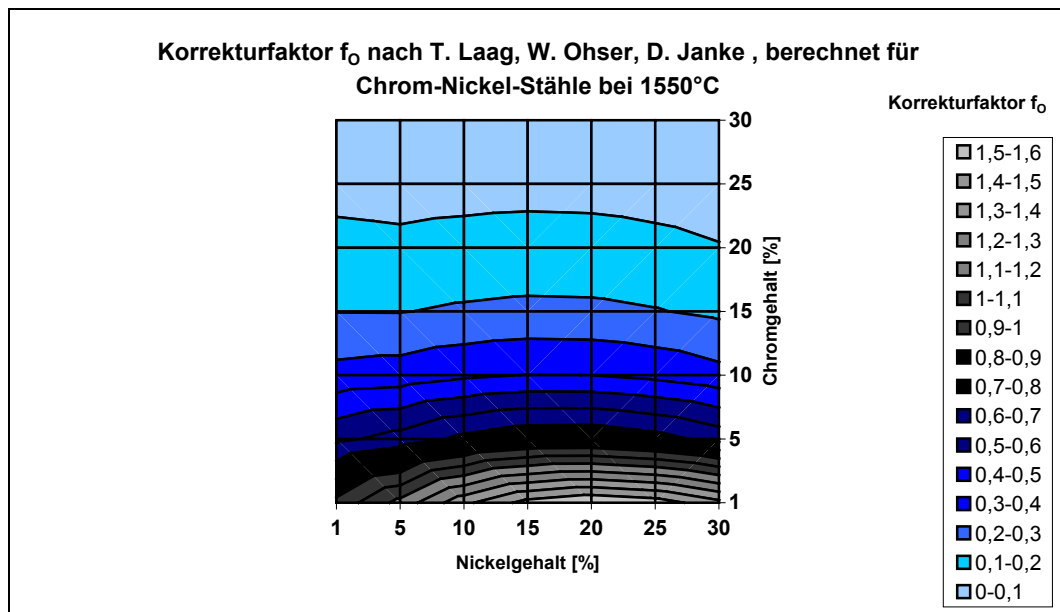


Abbildung 51: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1550°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke⁸¹

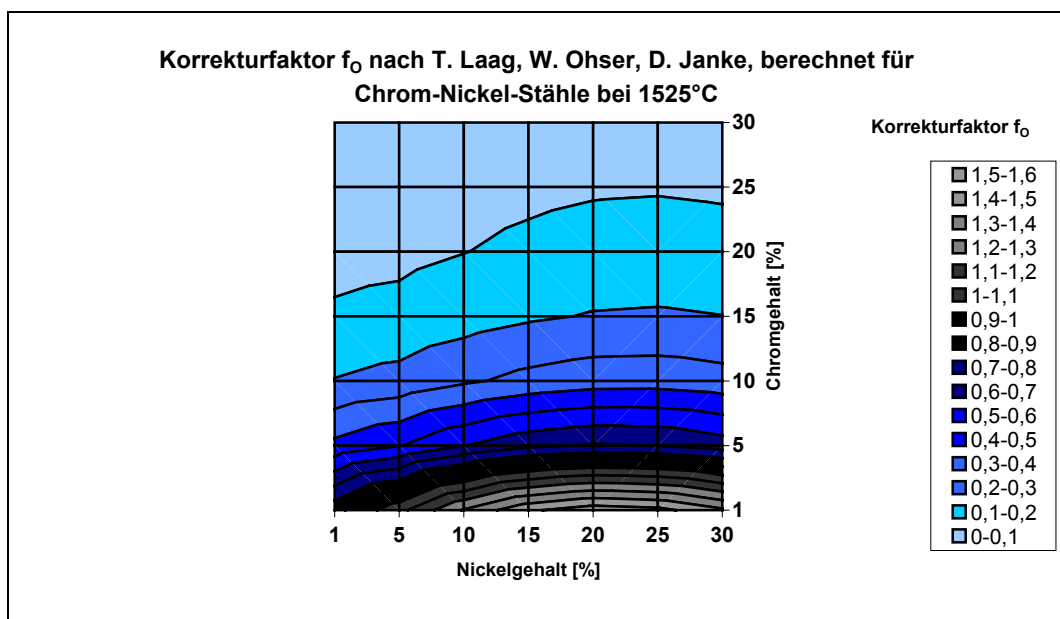


Abbildung 52: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1525°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser und D. Janke⁸¹

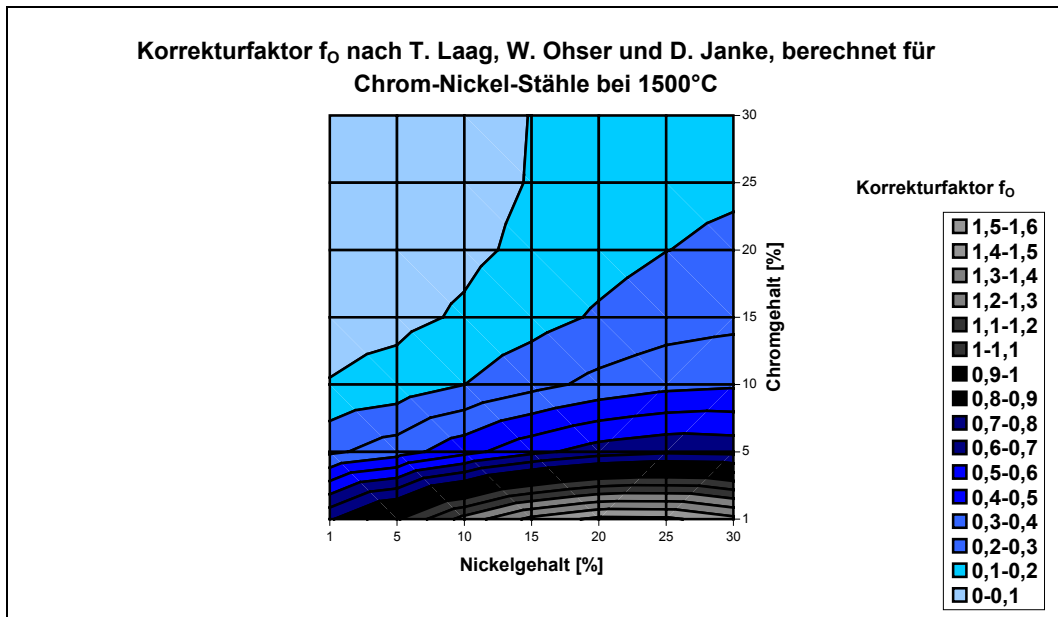


Abbildung 53: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1500°C mit Hilfe des Ansatzes von T. Laag, J. Ohser, D. Janke⁸¹

2. Mit dem Epsilon-Formalismus (Z.T. Ma und D.Janke) berechneter Korrekturfaktor f_0 für unterschiedliche Temperaturen

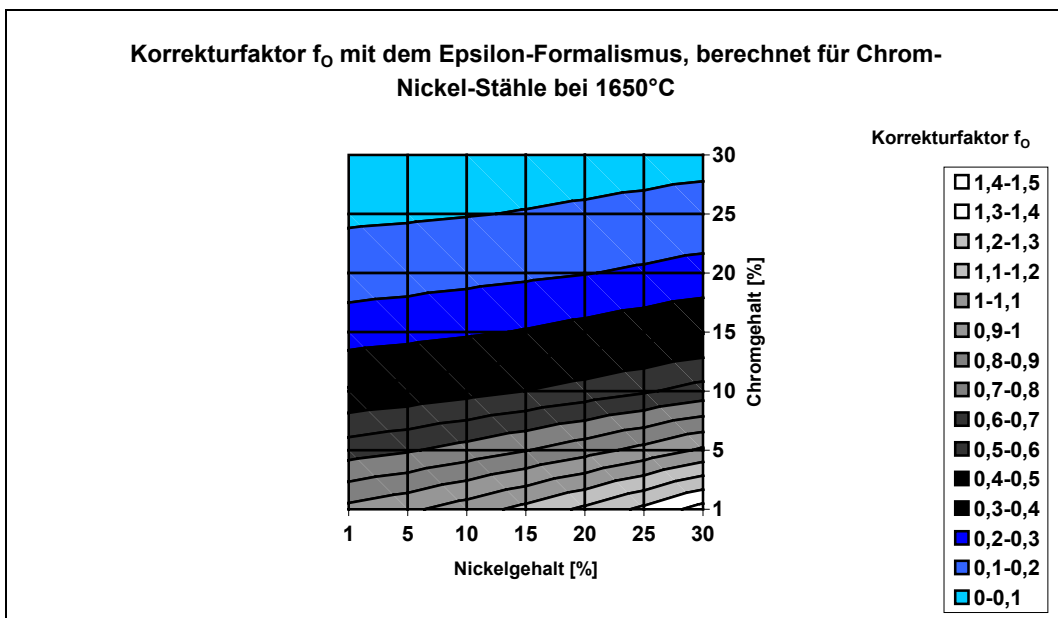


Abbildung 54: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1650°C mit Hilfe des Epsilon-Formalismus⁸³

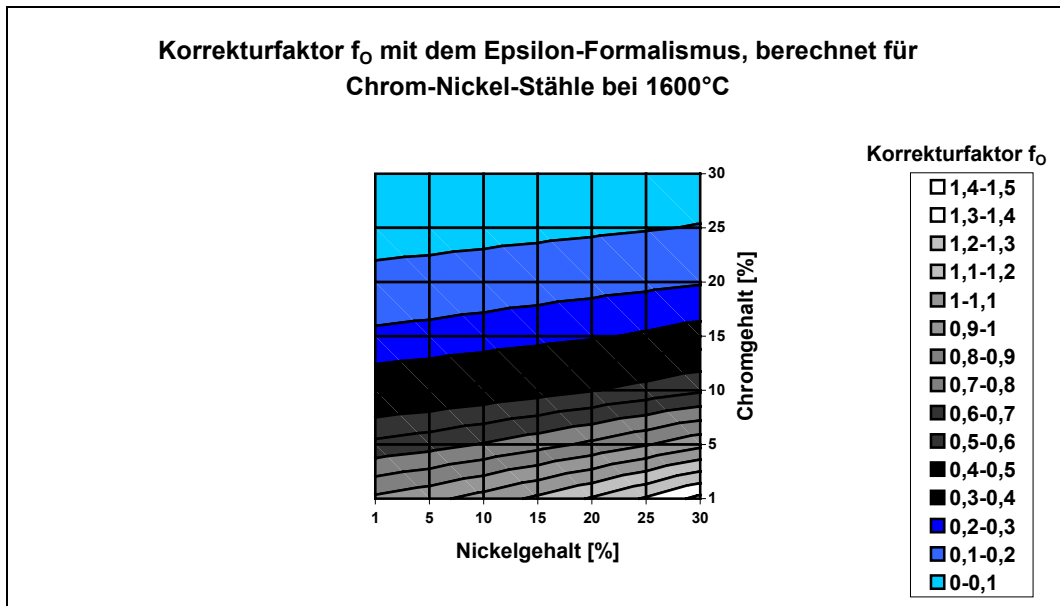


Abbildung 55: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1600°C mit Hilfe des Epsilon-Formalismus⁸³

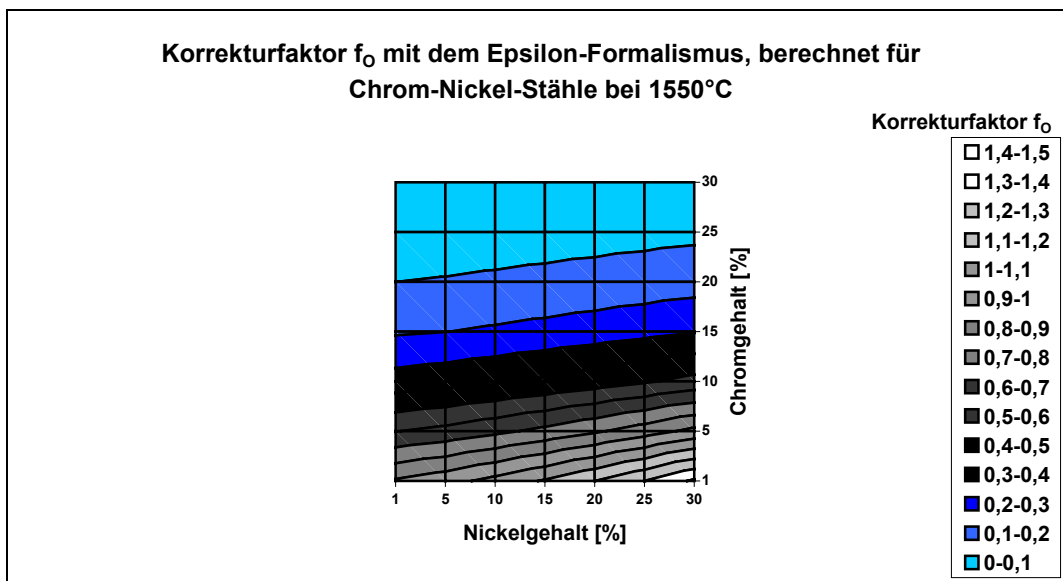


Abbildung 56: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1550°C mit Hilfe des Epsilon-Formalismus⁸³

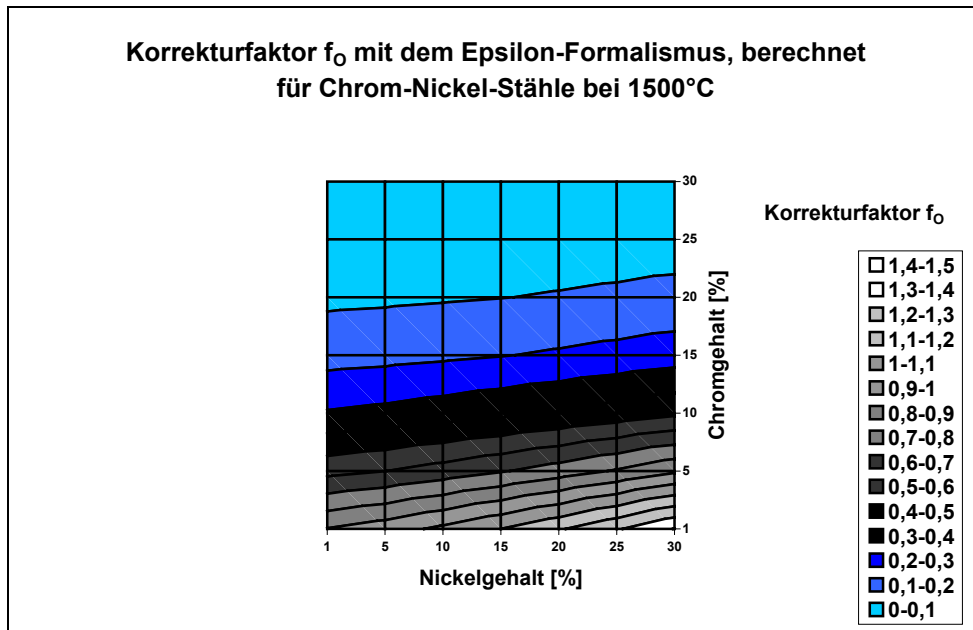


Abbildung 57: Berechneter Korrekturfaktor f_0 für 1500°C mit Hilfe des Epsilon-Formalismus⁸³

3. Korrekturfaktor f_0 nach Wagner (Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung) für verschiedene Temperaturen berechnet

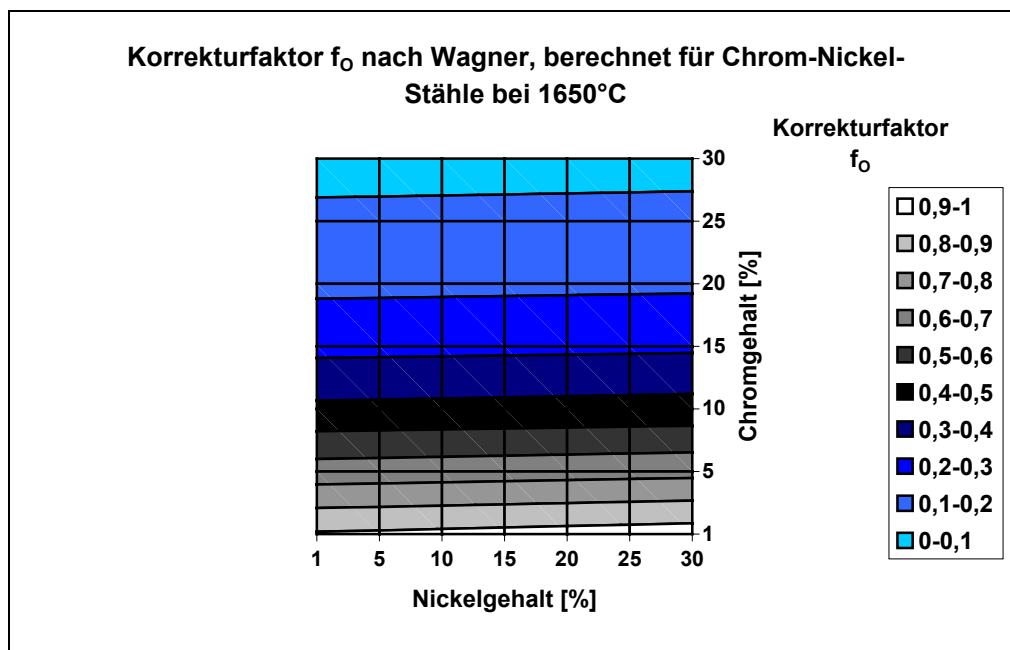


Abbildung 58: Nach dem Wagner-Formalismus¹³⁰ unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung berechneter Korrekturfaktor f_0 bei 1650°C

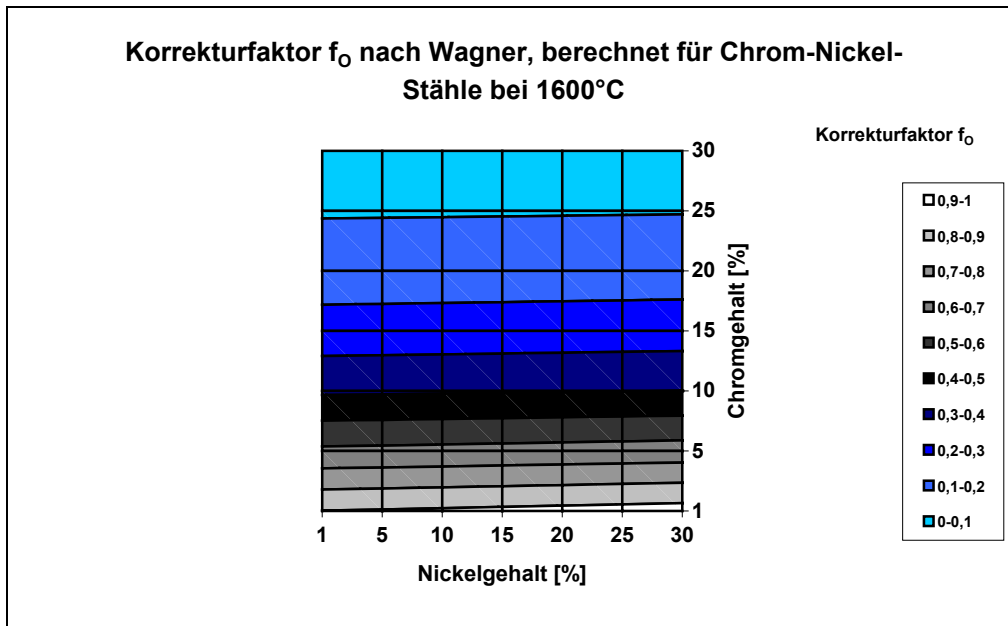


Abbildung 59: Nach dem Wagner-Formalismus¹³⁰ unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung berechneter Korrekturfaktor f_0 bei 1600°C

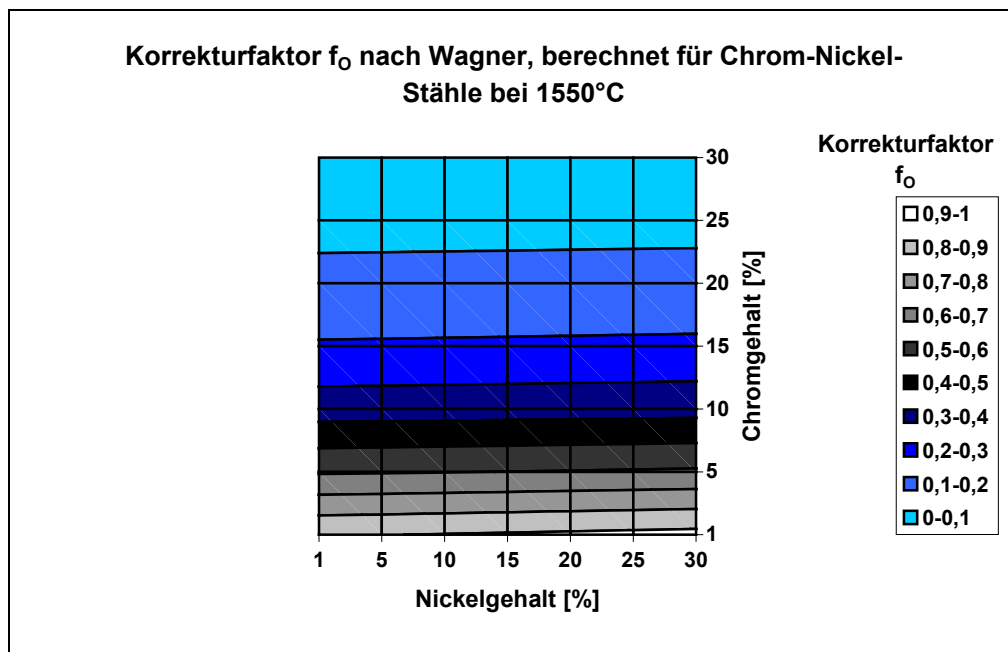


Abbildung 60: Nach dem Wagner-Formalismus¹³⁰ unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung berechneter Korrekturfaktor f_0 bei 1550°C

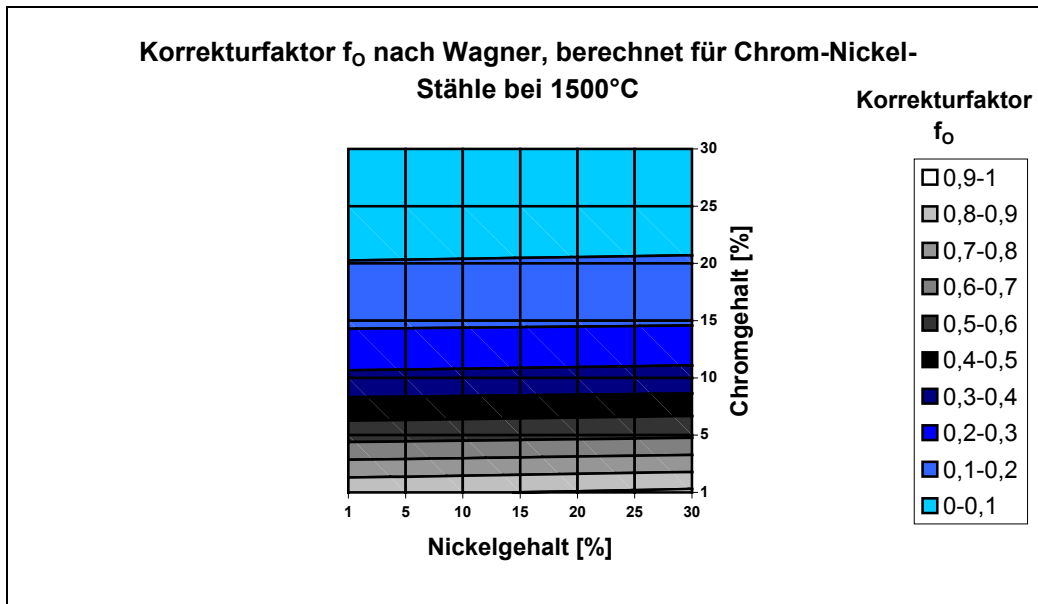


Abbildung 61: Nach dem Wagner-Formalismus¹³⁰ unter Einbeziehung der Wechselwirkungsparameter 1. Ordnung berechneter Korrekturfaktor f_o bei 1500°C

Anhang 4: Skript

Das Skript basiert auf der Programmiersprache Objekt-Pascal von Borland Delphi. Durch Änderung der Gleichgewichtskonstante bzw. der Wechselwirkungsparameter kann es für jeden Anwendungsfall umgeschrieben werden.

```
unit Unit1;
interface
uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, Grids;
type
  TForm1 = class(TForm)
    Button1: TButton;
    Button2: TButton;
    StringGrid1: TStringGrid;
    Edit1: TEdit;
    Edit2: TEdit;
    Label1: TLabel;
    Label2: TLabel;
    Label3: TLabel;
    Label4: TLabel;
    Edit3: TEdit;
    procedure FormCreate(Sender: TObject);
  private
    { Private-Deklarationen }
  public
    { Public-Deklarationen }
  end;
  procedure berechnung;
  procedure parameterumrechnen;
const
  Nmax = 13;
  m : array [1..13] of extended = ((55.85),(12.01),(28.09),(54.94),(30.97),(32.06),(52),
    (58.71),(63.54),(95.94),(47.90),(26.98),(16));
  e : array [1..Nmax,1..Nmax] of extended = ((0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0),
    (0,0.19,0.08,-0.012,0.051,0.044,-0.023,0.01,0.016,-0.0137,-0.07,0.043,-0.32),
    (0,0.08,0.103,-0.0146,0.09,0.066,-0.0003,0.005,0.0144,0.28,1.23,0.058,-0.119),
    (0,-0.012,-0.0146,-0.0026,0.06,-0.048,0.0039,-0.0072,-0.012,0.0046,-0.05,0.027,-0.083),
    (0,0.051,0.09,0.06,0.054,0.034,-0.018,0.003,-0.035,0.001,-0.04,0.037,0.13),
    (0,0.044,0.066,-0.048,0.034,-0.046,-0.0105,0,-0.0084,0.0027,-0.18,0.041,-0.27),
    (0,-0.023,0.0003,0.0039,-0.018,-0.0105,-0.00067,0.0002,0.016,0.0018,0.059,0.059,-0.188),
    (0,0.01,0.005,-0.0072,0.003,0,0.0002,0.0007,0.009,-0.011,-0.6,0.0097,0.01),
    (0,0.016,0.0144,-0.012,-0.035,-0.0084,0.016,0.009,-0.02,0.0059,-0.0058,-0.025,-0.065),
    (0,-0.0137,0.28,0.0046,0.001,0.0027,0.0018,-0.011,0.0059,0.0121,0.021,0.016,-0.0007),
    (0,-0.07,1.23,-0.05,-0.04,-0.18,0.059,-0.06,-0.0058,0.021,0.042,-0.0029,-3.4),
    (0,0.043,0.058,0.027,0.037,0.041,0.059,0.0097,-0.025,0.016,-0.0029,0.043,-6.9),
    (0,-0.32,-0.119,-0.083,0.13,-0.27,-0.188,0.01,-0.065,-0.0007,-3.4,-6.9,-0.17));
var
  Form1: TForm1;
  p : array [1..Nmax,1..Nmax] of extended;
  lnr : array [1..Nmax] of extended;
  a : array [1..Nmax] of extended;
  h : array [1..Nmax] of extended;
  wp : array [1..Nmax] of extended;
  mol : array [1..Nmax] of extended;
  t : array [1..Nmax] of extended;
  x : array [1..Nmax] of extended;
  FreeO, l, q, a1, a2, b1, b2, c1, d1, e1, con : extended;
  Legierungsmittelanteil, Nichteisenmolmasse, Eisenanteil, act, vale, proact, molFe, xFe : extended;
implementation
{$R *.DFM}
procedure parameterumrechnen; // Umrechnen des Wechselwirkungsparameters e(i,j) in p(i,j)
var i,j : integer;
begin
  for i := 1 to Nmax do
    begin
```

```

    for j := i to Nmax do
    begin
        p[i,j] := (m[j]*(230*e[i,j]-1))/m[1]+1;
        p[j,i] := p[i,j];
    end;
end;
for i := 2 to Nmax do
begin
    t[i] := 1;
end;
end;
procedure berechnung;          //Start thermo Berechnungen
var i,j,k : integer;
begin
    FreeO := 0.008;
    q := 1;
    FreeO := FreeO;
    con := 0.000001;          // Schrittweite für den Sauerstoffgehalt in der zweiten Schleife
    e[13,12] := -4.09+2.67*wp[12];    // Anpassen der Wechselwirkungsparameter an den veränderten Al Gehalt
    p[13,12] := (m[12]*(230*e[13,12]-1))/m[1]+1;
    p[12,13] := p[13,12];
    repeat                    // 1. Schleife Veränderung des Sauerstoffgehalts bis Abbruchbedingungen erreicht
    sind.
        FreeO := FreeO - con;
        wp[13] := FreeO;
        a1 := 0; b1 := 0; c1 := 0; d1 := 0; e1 := 0; Legierungsmittelanteil := 0; Nichteisenmolmasse := 0;
        for i := 2 to Nmax do
        begin
            Legierungsmittelanteil := Legierungsmittelanteil + wp[i];
            mol[i] := wp[i] / m[i];
            Nichteisenmolmasse := Nichteisenmolmasse + mol[i]
        end;
        Eisenanteil := 100 - Legierungsmittelanteil;
        mol[1] := Eisenanteil / m[1];
        for i := 1 to Nmax do    // Veränderte Konzentration durch Variation des Sauerstoffgehalts
        begin
            x[i] := mol[i]/(Nichteisenmolmasse+mol[1]);
        end;
        for i := 2 to Nmax do
        begin
            a1 := a1 + p[i,i]*(x[i]+ln(1-x[i]));
        end;
        for j := 2 to Nmax -1 do
        begin
            for k := j + 1 to Nmax do
            begin
                b1 := b1 +p[j,k]*x[j]*x[k]*(1+ln(1-x[j])/x[j]+ln(1-x[k])/x[k]);
            end;
        end;
        end;
        for i := 2 to Nmax do
        begin
            for k := 2 to Nmax do
            begin
                if k<>i then
                    c1 := c1 + p[i,k]*x[i]*x[k]*(1+ln(1-x[k])/x[k]-1/(1-x[i]))
                else
                    end;
            end;
        end;
        end;
        for j := 2 to Nmax - 1 do
        begin
            for k := j + 1 to Nmax do
            begin
                d1 := d1+p[j,k]*x[j]*x[j]*x[k]*x[k]*(1/(1-x[j])+1/(1-x[k])-1);
            end;
        end;
        end;
        for i := 2 to Nmax do
        begin
            for k := 2 to Nmax do
            begin

```

```

        if k > i then
            e1 := e1 + p[i,k]*x[i]*x[i]*x[k]*x[k]*(1/(1-x[i])+1/(1-x[k])+x[i]/(2*(1-2*x[i]+(x[i]*x[i]))))-1)
        else
            end;
        end;
    end;
    lnr[1] := a1 - b1 + c1 + 0.5*d1 - e1;
    a[1] := exp(lnr[1])*x[1];
    a[1] := int(1000*a[1])/1000;
    for i := 2 to Nmax do begin
        a2:=0; b2:=0;
        for k := 2 to Nmax do
            begin
                if k > i then
                    a2 := a2 + p[i,k]*x[k]*(1+ln(1-x[k])/x[k]-1/(1-x[i]));
                    b2 := b2 + p[i,k]*x[k]*x[k]*x[i]*(1/(1-x[i])+1/(1-x[k])+x[i]/(2*(1-2*x[i]+(x[i]*x[i]))))-1);
                end;
                lnr[i] := lnr[1]+t[i]-p[i,i]*ln(1-x[i])-a2+b2;
                h[i] := exp(lnr[i]-t[i])*x[i]*((m[1]+99*m[i])/m[1]);
            end;
            vale := (-49900/1873+12.24);
            act := h[13]*h[13]*h[13]*h[12]*h[12];
            if Act <= 0 then
                con := -0.0001;
                act := abs(act);
                proact := ln(act)/ln(10);
                q := abs(proact/vale-1);
            until (q <= 0.0051) or (FreeO > 0.4);
        end;
    end;
procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
var i, code : integer;
    s: string;
begin
    if Sender = Button1 then
        begin
            StringGrid1.visible :=true;
            StringGrid1.Cells[0,0] := ' Name des Elementes';
            StringGrid1.Cells[1,0] := ' % - Anteil';
            StringGrid1.Cells[0,1] := 'Kohlenstoff';
            StringGrid1.Cells[0,2] := 'Silizium';
            StringGrid1.Cells[0,3] := 'Mangan';
            StringGrid1.Cells[0,4] := 'Phosphor';
            StringGrid1.Cells[0,5] := 'Schwefel';
            StringGrid1.Cells[0,6] := 'Chrom';
            StringGrid1.Cells[0,7] := 'Nickel';
            StringGrid1.Cells[0,8] := 'Kupfer';
            StringGrid1.Cells[0,9] := 'Molybdän';
            StringGrid1.Cells[0,10] := 'Titan (gelöst)';
            StringGrid1.Cells[0,11] := 'Aluminium (gelöst)';
            for i := 2 to 12 do
                begin
                    Val(StringGrid1.Cells[1,i-1],wp[i],code);
                    Str(wp[i]:8:6,s);
                    StringGrid1.Cells[1,i-1] := s;
                end;
            end;
        end;
    if Sender = Button2 then
        begin
            parameterumrechnen; berechnung;
        end;
    edit1.text := floattostr(wp[13]);
    edit2.text := floattostr(h[13]);
    edit3.text := floattostr(a[1]);
end;
end.

```

15 Literatur

- 1 Fischer, W.A.; D. Janke: Metallurgische Elektrochemie; Verlag Springer und Stahleisen, 1975
- 2 Autorenkollektiv: Elektrochemische Sauerstoffmessung in der Metallurgie; Stahleisen-Berichte, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1985
- 3 Hohlfeld, J.: Keramische Sensoren in Schichttechnik zur Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks in Metallschmelzen und Gasmischen; Dissertation TU Bergakademie Freiberg, 1999
- 4 Tu, S.W.: Neu strukturierte EMK-Sonden für schnelle und kontinuierliche Tauchmessungen in Metallschmelzen. VDI Verlag, Düsseldorf 1993
- 5 Weyl, A.: Untersuchungen zur Ionenleitfähigkeit neuer, phasenstabiler Mischoxidelektrolyte bei 1000°C – 1600°C, Dissertation TU Clausthal 1993
- 6 Dimitrov, S.: Entwicklung neuer Festelektrolyt-Tauchsonden zur unmittelbaren Messung von Aluminium, Mangan, Chrom in Eisen- und Stahlschmelzen; Dissertation, TU Clausthal 1991
- 7 Froberg, M.G.: Thermodynamik für Werkstoffingenieure und Metallurgen; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1994
- 8 Turkdogan, E.T.: Physical-Chemistry of High Temperature Technology; Academic Press, 1980
- 9 Internetauftritt des deutschen Keramikverbandes (alles über Oxidkeramiken): http://www.keramverband.de/oxid_keramik.html
- 10 Internetauftritt eines Herstellers von technischer Keramik (Datenbank) <http://www.shm.de/www.shm.de/DWerk.htm>
- 11 Internetauftritt eines Herstellers von technischer Keramik <http://www.htm-reetz.de>
- 12 Internetauftritt eines Herstellers von technischer Keramik (Diagramme u.a. zur Temperaturwechselbeständigkeit von ZrO₂ (MgO): <http://www.plasmaceramic.de>
- 13 Internetauftritt eines Vertreibers von oxidkeramischen Pulvern (technische Daten zu ZrO₂) <http://www.stanfordmaterials.com/zr.html#psz>
- 14 Internetauftritt eines Vertreibers von oxidkeramischen Pulvern (technische Daten zu ZrO₂) http://www.micronmetals.com/zirconium_oxide.htm
- 15 Internetauftritt des Sauerstoffsensorenherstellers <http://www.metrotec.de/messpr.htm>
- 16 Internetauftritt des Sondenherstellers Heraeus-Electronite <http://www.heraeus.com/>
- 17 Internetauftritt des Sondenherstellers Ferrotron Technologies GmbH <http://www.ferrotron.de/>
- 18 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 1999
- 19 Janke, D.: Ionenleiter; Keramische Zeitschrift, Beilage 39 (1987) 8, S. 1-8
- 20 Wagner, C.: Beitrag zur Theorie des Anlaufverhaltes; Zeitschrift physikalische Chemie 21 (1935) S.25 - 41
- 21 Wagner, C.: Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 4 (1966) S. 146

-
- 22 Yanagida, H.; K. Koumoto; M. Miyayama: The Chemistry of Ceramics; John Wiley & Sons, West Sussex, 1996
 - 23 West, A.R.: Grundlagen der Festkörperchemie; VCH-Verlag, Weinheim, 1992
 - 24 Volkova, E.; M.E. Vogel; D. Janke: Thermal Response Time of Ceramic Sensors for Steel Melts, demnächst
 - 25 Janke, D.; W.A. Fischer: Thermische und mechanische Eigenschaften oxidkeramischer Festelektrolyte bei Stahlschmelztemperaturen; Archiv für das Eisenhüttenwesen 48 (1977), Nr. 9, S. 467 – 474
 - 26 Janke, D.; W.A. Fischer: Physikalisch-chemische Eigenschaften oxidkeramischer Festelektrolyte bei Stahlschmelztemperaturen; Archiv für das Eisenhüttenwesen 48 (1977) Nr. 6, S. 255 – 260
 - 27 Janke, D.; W.A. Fischer: Elektrische Eigenschaften oxidkeramischer Festelektrolyte bei Stahlschmelztemperaturen; Archiv für das Eisenhüttenwesen 48 (1977) Nr. 6, S. 311 – 318.
 - 28 Kleber, W.: Einführung in die Kristallographie; 17. Auflage, Verlag Technik, Berlin 1990
 - 29 Walton, A.J.: Three Phases of Matter, Oxford Science Publications, 1989
 - 30 Salmang, H.; H. Scholze: Keramik Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften; 6. Auflage Springer Verlag, Berlin, 1982
 - 31 Informationszentrum technische Keramik; Verband der keramischen Industrie e.V. 2000; <http://www.keramverband.de>
 - 32 Steffen, R.: EMK-Sonden zur Ermittlung der Sauerstoffgehalte von Stahlschmelzen; Stahl und Eisen 84 (1974) S. 547 – 551
 - 33 Janke, D.: Fundamental Aspects of the Electrochemical Oxygen Measurement in Molten Iron and Iron Alloys; Takahashi, T. und A. Kozawa (Herausgeber); Applications of Solid Electrolytes, Electrochemical Society of Japan, JEC Press, Inc., 1980, S. 154-163
 - 34 Janke, D.; K. Schwerdtfeger: Eine neue Tauchsonde zur elektrochemischen Schnellbestimmung des gelösten Sauerstoffs in Metallschmelzen; Stahl und Eisen 98 (1978), Nr. 16, S. 825 – 829
 - 35 Janke, D.; K. Schwerdtfeger; J. Mach, G. Bamberg: Erprobung der Stiftsonde zur Sauerstoffmessung im Stahlwerksbetrieb; Stahl und Eisen 99 (1979) Nr. 22, S. 1211 - 1215
 - 36 Hohlfeld, J.; D. Janke: Schicht-Keramik-Sensoren zur Überwachung metallurgischer Schmelz- und Raffinationsverfahren; Veitsch-Radex-Rundschau; <http://www.vrd.com>
 - 37 Ovtshinikov, S.: Kontrollierte Erstarrung und Einschlussbildung bei der Desoxidation von hochreinen Stahlschmelzen, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2002
 - 38 W.A. Fischer; D. Janke: Metallurgische Elektrochemie; Verlag Stahleisen, 1975; S. 377
 - 39 Fischer, W.A.; G. Pateisky: Die Eignung fester Metall-Metalloxid-Gemische als Bezugspotentiale in Sauerstoffmesszellen; Archiv für das Eisenhüttenwesen, 41. Jahrgang Heft 7, 1970, S. 661 – 673
 - 40 Krüner, A.; H. Köcher: Prozessverbesserung für schmelzmetallurgische Verfahren durch direkte kontinuierliche Kontrolle des gelösten Sauerstoffs; AIF Abschluss-Bericht Nr.11720N, Düsseldorf 2001
 - 41 siehe 39

-
- 42 Janke, D.: Electrochemical Measurement Techniques for Determining Dissolved Oxygen in Liquid Steel; In: Proceedings Conference "Clean Steel" Hungary, The Metals Society, London, 1983, S. 202 – 231
 - 43 Janke, D.: Elektrolytische Desoxidation von Eisenschmelzen; Archiv für das Eisenhüttenwesen 49 (1978), Nr. 5, Mai, S. 217 – 224
 - 44 Barin, I.; Knacke, O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Verlag Stahleisen 1973
 - 45 Janke, D.: Basic considerations on the design of oxygen probes for continuous measurements in steel melts; Archiv für das Eisenhüttenwesen 54 (1983), Nr. 7, S. 259 – 266
 - 46 Schuhmann, R.: Solute Interactions in Multicomponent Solutions; Metallurgical Transactions B, Volume 16B, December 1985, S. 807 – 813
 - 47 Janke, D.; W.A. Fischer: Wirkungsparameter e_O^X von Begleit- und Legierungselementen in Stahlschmelzen; Stahl und Eisen 95 (1975) Nr. 9 S.413-417
 - 48 Janke, D.; W.A. Fischer: Schriftumsübersicht der Gleichgewichte wichtiger Desoxidationselemente mit Sauerstoff in Eisenschmelzen; Stahl und Eisen 96 (1976) Nr. 8, S. 398-401
 - 49 Sigworth, G. K. und J. F. Elliott. The thermodynamics of liquid dilute iron alloys. Metal Science, 8, S. 298-310, 1974
 - 50 Schenck, H.; E. Steinmetz: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösung und ihrer gegenseitigen Beziehung; Stahleisen-Sonderberichte Heft 7; Verlag Stahleisen; Düsseldorf 1966
 - 51 Schenck, H.; H. Hinze: Die Gleichgewichte des Systems Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff im Temperatur- und Konzentrationsbereich des flüssigen Stahls und ihre Beeinflussung durch Phosphor, Mangan und Schwefel; Archiv für das Eisenhüttenwesen 37Jg, Heft 7, 1966, S. 545-550
 - 52 Romero, A.R.; J.Härkki, D. Janke: Oxygen and carbon sensing in Fe-O-C and Fe-O-C-X_n melts at elevated carbon contents; Steel Research 57 (1986) No. 12, S.636-643
 - 53 Handbuch Stahlschlüssel 2001, <http://www.ub.tu-freiberg.de/>
 - 54 Janke, D.; W.A.Fischer: Gleichgewichte von Chrom und Mangan mit Sauerstoff in Eisenschmelzen bei 1600°C; Archiv für das Eisenhüttenwesen Jg. 47 (1976), Nr. 3 S. 147-151
 - 55 Heinz, M.; K. Koch; D. Janke: Oxygen activity in Cr-containing Fe and Ni-based melts; steel research 60 (1989), No.6, S. 246-254
 - 56 Dimitrov, S. H. Wenz, K. Koch and D. Janke: Control of the chromium-oxygen reaction in pure iron melts; Steel research 66, (1995), No. 2, S. 39-44
 - 57 Rohde, L.E.; A. Choudhury, M.Wahlster: Neuere Untersuchungen über das Aluminium-Sauerstoff Gleichgewicht in Eisenschmelzen; Archiv für das Eisenhüttenwesen, Heft 3, 1971, S. 165-174
 - 58 Janke, D.. W.A. Fischer: Desoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminium und Zirkonoxidium in Eisenschmelzen bei 1600°C; Archiv für das Eisenhüttenwesen, Jg. 47 (1976), Nr. 4, S. 195-198
 - 59 Dimitrov, S.; A. Weyl; D. Janke: Control of the aluminium – oxygen reaction in pure iron melts; steel research 66 (1995), No.,1 S. 3-7
 - 60 Tu, T.; V. Burzev; D. Janke: EMF Sensing of Al, Ti and Cr Dissolved in Pure Iron Melts; I&SM November 1995, S. 61-68

- 61 Seo, J.; S.-H. Kim: Thermodynamic assessment of the Al desoxidation reaction in liquid iron; steel research 69 (1998), No.2, S. 49-53
- 62 Bůžek, Z.; A. Hutla: Der Einfluss von im flüssigen Eisen gelösten Aluminium, Titan, Zirkonoxid und Zr auf die Aktivität und Löslichkeit von Sauerstoff; Freiburger Forschungshefte, Bd. 117 Eisenhüttenwesen (1969) Reihe B.
- 63 Fischer, W.A.; M. Haussmann: Unmittelbare elektrochemische Ermittlung des Sauerstoffgehalts von Eischmelzen. Teil III: Einfluss von Kobalt, Nickel, Chrom und Vanadin auf die Sauerstoffaktivität in Eischmelzen; Archiv für das Eisenhüttenwesen, 37Jg. Heft12, 1966, S. 959-961
- 64 Ivanchev, I.; H. B. Bell: Equilibrium Between Manganese and Oxygen in Liquid Iron; Journal of the Iron and Steel Institute, July 1972, S. 543-544
- 65 Schenck, H.; E. Steinmetz: Die Sauerstoffaktivität im System Eisen-Sauerstoff und ihre Beeinflussung durch Zusatzelemente bei Temperaturen der Stahlherstellung; Archiv für das Eisenhüttenwesen, 38.Jg; 1967, S. 871- 873
- 66 Janke, D.: W.A. Fischer: Deoxidation Equilibria of Cerium, Lanthanum, and Hafnium in liquid iron; Archiv für das Eisenhüttenwesen 49 (1978), Nr. 9, September, S. 425 - 430
- 67 Ban-Ya, S.; F. Ishii, D. Ohtaki: Deoxidation Equilibrium of Hafnium in Liquid Iron, Nickel and Iron – Nickel Alloys; ISIJ International, Vol. 34 (1994), No. 6, S. 484 – 490.
- 68 Alcock, C. B.; F. D. Richardson: Dilute Solutions in Alloys; Acta Met., 8, 1960 S. 882-887
- 69 Alcock, C. B.; F. D. Richardson: Dilute Solutions in Molten Metals and Alloys; Acta Met., Nr. 6, June 1958, S. 385 - 395
- 70 Darken, L.S.: Thermodynamics of Binary Metallic Solution: Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Volume 239, January 1967, S. 80 – 89
- 71 Darken, L.S.: Thermodynamics of Ternary Metallic Solutions; Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Volume 239, January 1967, S. 90 – 96
- 72 Bale, C.W.; A.D. Pelton: The Unified Interaction Parameter Formalism: Thermodynamic Consistency and Applications; Metallurgical Transactions A, Volume 21A, July 1990, S. 1997 – 2002
- 73 Bouchard, D.; C.W. Bale: Simultaneous Optimisation of Thermochemical Data for Liquid Iron Alloys Containing C, N, Ti, Si, Mn, S and P; Metallurgical and Materials in Transactions B, Volume 26B, June 1995, S. 467 – 483
- 74 Bouchard, D.; C.W. Bale: Ti-Si Interactions in Liquid Iron; Candian Metallurgical Quarterly, Vol. 34 (1995), No. 4, S. 343 – 346
- 75 Anik, S.; M.L. Kapoor; M.G. Frohberg: Thermodynamic Behaviour of Oxygen in Molten Substitutional Alloy Solvents; Z. Metallkd Bd. 74 (1983), Heft 1, S.53-58
- 76 Anik, S., M. G. Frohberg; M. L. Kapoor: Experiments and theoretical considerations on the solution of oxygen in binary metal alloys; Phys. Chem., 87, 1983, S. 1201-1204
- 77 Anik, S.; M.L. Kapoor; M.G. Frohberg: Prediction of the Thermodynamic Properties of Oxygen in Binary Metallic Solvents; Z. Metallkd. Bd. 74 (1983), H. 6, S. 372 – 375
- 78 Srikanth, S.; K.T. Jacob: Extension of Darken's Quadratic Formalism to Dilute Multicomponent Solutions; ISJ International, Vol. 29 (1989), No. 2, S. 171 – 174
- 79 Seo, J.D. and S.-H. Kim. Thermodynamic assessment of Mg deoxidation reaction of liquid iron and equilibria of [Mg]-[Al]-[O] and [Mg]-[S]-[O]. Steel Research 71 (2000) No. 4, S. 101-106

-
- 80 Srikanth, S.; K.T. Jacob: Thermodynamic Consistency of the Interaction Parameter Formalism; Metallurgical Transactions B, Volume 19B, April 1988, S. 269 – 275
- 81 Laag, T.; J. Ohser; D. Janke: Modelling of oxygen activity in Fe-Ni-Cr melts; steel research 68 (1997) No. 8, S. 341-344
- 82 Ma, Z.T.: Control of Nonmetallic Inclusions in Continuously Cast Steels – Application of Oxide Metallurgy; Freiburger Forschungshefte; B 317 Werkstofftechnologie, 2001
- 83 Ma, Z.T.; J. Ohser, D. Janke: Thermodynamic treatment Of Multicomponent Systems Using Interaction Parameters; Acta Metallurgica Sinica (English Letters) Vol. 10, No. 5, October 1997, S. 375 –385
- 84 Ma, Z.T.: Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters; Metallurgical and Materials Transactions B, Process Metallurgy and Materials Processing Science, Band 32B (2001) Heft 1, S. 87-103 2001
- 85 Doberenz, W.; T. Kowalski: Borland Delphi 4.0 – Kochbuch; Carl Hanser Verlag München, 1998
- 86 Bohne, A.; G. Lang: Go To Delphi 4.0; Addison-Wesley, Bonn, 1999
- 87 Sundermann, J.; M. Haite: Zur Metallurgie der hitzebeständigen Gussstähle im Induktionsofen; Gießerei 85 (1998), Nr. 6, S. 41 – 44
- 88 Shi, D.; X. Fang; T. Zhou; J. Zhang: Prediction of surface tension in metallic and ionic melts in thermophysical database system; Steel Research 69 (1998), No. 10+11, S. 418 – 422
- 89 Schürmann, E.; H.-M. Delhey: Thermodynamics of desulphurization reactions during the treatment of hot metal with calcium and calcium compounds; Steel Research 61 (1990), No. 2, S. 64 – 71
- 90 Sun, S.; S. Jahanshahi: An Alternative Gibbs-Duhem Method for the Calculation of Activities from the Redox Data for Iron Oxide in Ternary Oxide Systems; Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 25B, April 1994, S. 277 – 280
- 91 Ishii, F.; S. Ban-Ya: Equilibrium between Yttrium and Oxygen in Liquid Iron and Nickel; ISIJ International, Vol. 35 (1995), No. 3, S. 280 – 285
- 92 Fruehan, R. J.: Activities in liquid Fe-Al-O and Fe-Ti-O alloys; Transactions of the Metallurgical Society of AIME, Volume 245, June 1969, S. 1215 - 1218
- 93 Buzek, Z.: Intern. sympos. on metallur. chem. -appl. in ferr. metallur.; Chem. metallur. of iron and steel, The Iron and Steel Institute, London, 1973, S. 173-177
- 94 Kishi, M.; H.Suito: Thermodynamics of oxygen, nitrogen and sulfur in liquid iron equilibrated with CaO-TiO_x and CaO-Al₂O₃-TiO_x melts; Steel Research 65 (1994), No. 7, S. 261-266
- 95 Smellie, A.M. und H.B. Bell. Titanium deoxidation reactions in liquid iron. Canadian Metallurgical Quarterly, 11, 1972, S. 351-361
- 96 siehe 93
- 97 Stahlschlüssel; CD-ROM Datenbank. 19. Auflage 2001 Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH
- 98 Stahlguss: Herstellung-Eigenschaften-Anwendung, Zentrale für Gussanwendung, Düsseldorf 1989
- 99 Jahrbuch Stahl; Verlag Stahl und Eisen 2002
- 100 Thomas, B.G.; I.V. Samarasekera and T.K. Brimacombe: Metall. Trans., 18B (1987), S. 120

-
- 101 Tretyakow, J.; D. Muan, A. Muan: J. electrochem. Soc. 116 (1969) S. 331 - 334
 - 102 Etsell, T.H.: Z. Naturforsch.; Reihe A; 27 (1972) S. 1148 - 1149
 - 103 Swinkels, D.A.J.: J. electrochem. Soc. 117 (1970) S. 1267 - 1268
 - 104 Richards S.R.; D.A.J. Swinkels; J. Henderson: Suppl. Trans. ISIJ 11 (1971), S- 371 - 376
 - 105 Etsell, T.H.; S.N. Flengas: J. electrochem. Soc. 119 (1972) S. 1 -7
 - 106 Rao, A.V.R.; V.B. Tare: Scripta metallurg. 6 (1972) S. 141 - 148
 - 107 Janke, D.; W.A. Fischer: Parameter $p_{e'}$ der Elektronenleitfähigkeit in ZrO_2 (CaO)- und ThO_2 (Y_2O_3)- Festelektrolyten bei 1200 – 1650°C; Archiv für das Eisenhüttenwesen 45 (1975) Nr. 8, S. 477 – 481
 - 108 Janke, D.; W.A. Fischer: Thermische Kennwerte für die Reaktion $2Cr+3/2O_2 \rightleftharpoons Cr_2O_3$, $Mo+O_2 \rightleftharpoons MoO_2$, sowie $1/2O_2 \rightleftharpoons [O]$ in Eisenschmelzen; Archiv für das Eisenhüttenwesen 46 (1975) S. 755-760
 - 109 Yamada, K.; M. Murase; M. Iwase: J. Appl. Electrochem. 16 (1986) S. 712 - 718
 - 110 siehe 104
 - 111 Janke, D.; W.A. Fischer: Arch. Eisenhüttenwesen 46 (1975) S. 477 - 482
 - 112 Tretyakov, J.D.; A. Muan: J. Electrochem. Soc. 116 (1969) S. 331 - 334
 - 113 Janke, D.: Metall: Trans. 13B (1982) S.227-235
 - 114 Wijngaarden, M.J.U.; J.M.A. Geldenhuis; R.J. Dippenaar: Afr. Inst. Min. Metall. 88 (1988) S. 265 - 271
 - 115 Sasabe, M.; Miyashita, M.; Hua, J.Z.; Senoo, H.: Testu-To-Hagané 77 (1991), S. 790 - 797
 - 116 siehe 104
 - 117 Schieltz, J.D.; J.W. Patterson; D.R. Wilder: Electrochem. Soc. 118 (1971) S. 1257 - 1261
 - 118 siehe 93
 - 119 Heinz, H.: Entwicklung elektrochemischer Messsonden und Untersuchungen zur Aktivität von Sauerstoff, Chrom und weiteren Legierungselementen in Eisen- und Nickelschmelzen, Dr. -Ing. Dissertation, TU Clausthal, 1987
 - 120 Chen, H. M.; J. Chipman: The Chromium-oxygen equilibrium in Liquid Iron; Amer. Soc. Metals, 38, S. 70-113, 1974
 - 121 Sakao, H. und K. Sano. J. Japan Inst. Metals, 26, 1962, S. 236-240
 - 122 Fischer, W. A.; W. Ackermann: Unmittelbare elektrochemische Ermittlung des Sauerstoffgehalts von Metallschmelzen - Teil III, Untersuchungen an Kobalt, Nickel, Chrom und Vanadin auf die Sauerstoffaktivität in Eisenschmelzen; Archiv für das Eisenhüttenwesen, Jahrgang 37, Heft 12, Januar 1966, S. 959 - 961
 - 123 Schenck, H., E. Steinmetz und P. Chang-Hee Rhee. Die Beeinflussung der Gleichgewichte zwischen Kohlenstoff im flüssigen Eisen durch Nickel, Chrom und Silizium. Archiv Eisenhüttenwesen, 39, S. 803-808, 1968
 - 124 Pargeter, J. K. The effect of additions of manganese, vanadium and chromium on the activity of oxygen in molten iron. Can. Metall. Quart., 6, 1967, S. 21-37

-
- 125 Cerkasov P. A.; W. A. Fischer: Der gemeinsame Einfluß mehrerer Legierungselemente auf die Sauerstoffaktivität von Metallschmelzen; Archiv für das Eisenhüttenwesen, Heft 10, 1971, S. 699-702
- 126 siehe 93
- 127 Suzuki, K., S. Ban-Ya und T. Fuwa. Deoxidation with silicon in liquid iron alloys. Tetsu to Hagané 56, S. 20-27, 1970
- 128 Tu, S.W.; D. Janke : EMF Sensor Control in Vacuum Decarburization and Deoxidation of Steel Melts; ISIJ International, Vol. 35 (1995), No. 11, S. 1362 – 1367
- 129 Kishi, M.R.; R. Inoue; H. Suito: Thermodynamics of Oxygen and Nitrogen in Liquid Fe - 20mass % Cr Alloy with Titania based slags; ISIJ International, Vol 34 (1994), No. 11; pp 859-867
- 130 Wagner, C.: Thermodynamics of alloys; Addison-Wesley Press, Cambridge, MA, 1952, S. 47-53

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Michael Eike Vogel
Geboren : 21.10.1970 in Wetzlar / Lahn
Ledig
Deutscher

Schulausbildung

08/77 – 06/87	Kästner-Schule in Wetzlar
08/87 – 06/90	Goethe-Gymnasium in Wetzlar (allgemeine Hochschulreife)

Wehrdienst

07/90 – 10/90	3 Monate Grundausbildung (Jägerbataillon) in Bexbach (Saarland)
10/90 – 06/91	9 Monate Fernmeldewesen in Weingarten / Ravensburg

Studienausbildung

10/91 – 07/92	Studium an der RWTH-Aachen (Maschinenbau)
10/92 – 12/93	Studium Werkstofftechnik (RWTH-Aachen)
04/94 – 10/95	Grundstudium Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie an der TU-Bergakademie Freiberg (Vordiplom)
10/95 – 07/98	Vertiefungsrichtung Werkstoffherzeugung (Eisen- und Stahltechnologie; Metallurgie und Anlagentechnologie zur Eisen- und Stahlherstellung)
07/98 – 03/99	Diplomarbeit an der Technischen Universität Miskolc / Ungarn und in den Stahlwerken Diosgyör / Miskolc mit der Note 1,2; Thema der Diplomarbeit: Analyse der technologischen Schritte zur Verbesserung der Reinheit auf dem Verfahrensweg UHP-Ofen, ASEA-Pfannenmetallurgie, Stranggussanlage bei der Herstellung von Wälzlagerstahl des Typs 100Cr6

Beruflicher Werdegang

03/99 – 11/99	Projektmitarbeiter INTECH-OST am Lehrstuhl für Unternehmensführung und Personalwesen an der TU-Bergakademie Freiberg und bei der Umformtechnik Stendal GmbH
01/00 – 04/00	Projektmitarbeiter „Giessen und Erstarren“ am Institut Eisen- und Stahltechnologie der TU-Bergakademie Freiberg
05/00 – 05/02	Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Promotion im AIF-Projekt „Innovationsförderung mittelständischer Unternehmen“ am Institut für Eisen- und Stahltechnologie der TU-Bergakademie Freiberg gemeinsam mit der Ferrottron GmbH in Moers; Themenschwerpunkt: Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität in hochlegierten Stahlschmelzen; Thema meiner Dissertation: „Messung und Modellierung des Sauerstoffgehaltes in hochlegierten Stahlschmelzen“
Seit 06/02	Qualitätswesen Schmiedewerke Gröditz GmbH

Fremdsprachen:

Fließend: Englisch
Grundkenntnisse: Französisch

Praktische Tätigkeiten:

06/91 – 07/91	Papierfabrik Albrück	(6 Wochen Grundlagenpraktikum)
07/91	Papierfabrik Albrück	(2 Wochen Montagepraktikum)
07/91	Raymond Lörrach	(2 Wochen Umformtechnik)
01/94 – 04/94	Papierfabrik Albrück	(14 Wochen Produktion, Qualitätskontrolle)
10/96 – 01/97	Thyssen Stahl AG	(3 Monate Ingenieurpraktikum; Thema: Reduzierung des Kalksatzes durch den Wiedereinsatz von TBM – Schlacke)
04/97	Buderus Edelstahl	(1 Woche Einsicht in die Produktion, Anlagentechnik)

Des Weiteren erfolgten im Rahmen der universitären Ausbildung mehrtägige Exkursionen zu folgenden Unternehmen:

Voeß – Alpine, Böhler, Neue Max Hütte, Georgsmarienhütte, Leifheit, Buderus Guss, Papierfabrik Mochenwangen

Sonstige Aktivitäten

Mitglied einer studentischen Verbindung in Aachen und Freiberg
(Führungsaufgaben – Personalwesen / Organisation)

Maschinenschreiben (Zertifikat)

EDV - Kenntnisse: Word, Excel, PowerPoint, Ansis, Internet, Objekt-Pascal

Erfolgreiche Teilnahme am Unternehmensplanspiel CAPS

(Focus - Managementcup '97, Platzierung unter den besten 10%)

Persönliche Interessen

Sportliche Aktivitäten: Tennis, Golf, Ski
Reisen, Politik